



Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique

Pardis Simon

► To cite this version:

Pardis Simon. Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112240 . tel-00677864

HAL Id: tel-00677864

<https://theses.hal.science/tel-00677864>

Submitted on 10 Mar 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS SUD XI

Ecole Doctorale de Chimie de Paris Sud

Thèse présentée par

Pardis SIMON

Soutenue le 09 Novembre 2011

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris Sud XI

Titre

**SYNTHESE DE NANOPARTICULES D'OXYDES DE TITANE PAR PYROLYSE
LASER - ETUDE DES PROPRIETES OPTIQUES ET DE LA STRUCTURE
ELECTRONIQUE**

Sophie CASSAIGNON
Sylvie BOURGEOIS
Hynd REMITA
Bernard RATIER
Nathalie HERLIN-BOIME
Yann LECONTE

LCMCP (Université Paris VI)
ICB (Université de Bourgogne)
LCP (Université Paris Sud XI)
XLIM (Université de Limoges)
SPAM/LFP (CEA Saclay)
SPAM/LFP (CEA Saclay)

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Encadrant de thèse

Remerciements

En premier lieu, je remercie Cécile Reynaud pour m'avoir accueilli au Service des Photons Atomes et Molécules et dans le groupe Edifices Nanométriques. Plus encore, merci pour tes nombreux conseils ainsi que pour l'envie que tu nous donnes d'aller toujours plus loin dans notre réflexion.

Merci à Nathalie Herlin-Boime et Yann Leconte, mes deux directeurs de thèse, qui ont su être complémentaires pour encadrer ma thèse, m'encourager et me conseiller et puis aussi Nathalie, merci de m'avoir donné la liberté de faire évoluer ma thèse dans la direction que j'ai choisie et Yann, merci bien sur pour ton humour et tout les (longs !) moments passés en synthèse !

Je remercie également les membres de mon jury : Hynd Remita, pour avoir examiné mon manuscrit et présidé le jury ; Sylvie Bourgeois et Sophie Cassaignon, pour avoir accepté de participer à mon jury en qualité de rapporteurs et pour toute l'attention qu'elles ont portées à mes travaux ; et Bernard Ratier, pour avoir également examiné mon manuscrit.

Je remercie très chaleureusement Anne Marie Flank, pour m'avoir donné la chance et l'opportunité de travailler avec elle et de réaliser l'étude XAS, pour sa disponibilité et pour toutes ces discussions qui ont terriblement fait avancer ma thèse !

Merci infiniment à Odile Stéphan et Katia March pour avoir accepté de réaliser l'étude EELS, pour le temps qu'elles m'ont accordé, pour leur gentillesse et sans qui les « mystères du TiON » resteraient entiers.

Merci à Hussein Melhem et Johann Bouclé qui m'ont accueilli et qui m'ont ouvert le monde du photovoltaïque.

Un grand merci à toutes les personnes qui m'ont aidée au cours de ces trois années :

Servane Coste, pour m'avoir permis d'effectuer tout mes diffractogrammes de rayons X et pour avoir répondu à mes nombreuses questions, ainsi que Claire Berthier et Daniel Eliot à l'INSTN ;

Pascale Jégou et Brigitte Bouchet-Fabre, pour avoir effectué les mesures d' XPS et m'avoir enseigné la technique ;

Pascale Roy et Jean-Blaise Brubach, pour m'avoir accueilli une semaine sur votre ligne pour l'étude d'IR ;

Jocelyne Marciano et Jérôme Barraqué pour leur précieuse aide pour l'analyse chimique ;
Henry Perez pour m'avoir permis d'utiliser le spectromètre UV-visible ;
Sylvie Poissonnet et Patrick Bonnaillie pour sa bonne humeur et pour le MEB et Frédéric Gobeaux pour le MET ;

Sans oublier Bruno Coltrinari, André Fillon, Didier Guyader et Gilles Le Chevalier pour les labos de verrerie, mécanique et électronique qui m'ont bien des fois dépanné face à une SYLVANA capricieuse !

Merci à mes co-thésards pour tous les supers moments passés ensemble, au labo ou ailleurs, Xavieto, Stéphinou, Alissou et puis bien sur Vinzhou et nos explorations du centre de Saclay!

Merci à tous les membres de l'équipe pyrolyse et pour la super ambiance qui y règne : A commencer par Aurélinette, sans qui les stagiaires, thésards et post-docs (et les permanents aussi !) seraient bien démunis ! Et puis Axellou, la meilleure co-bureau du monde! Axellinette et Haroldou, merci pour tous ces bons moments ; Alex, Fernando et sans oublier Baoji, pour tout les cours d'espagnol d'italien ou de chinois ! Ma petite Mathildette qui a bien fait avancer ma thèse pendant son stage ; j'ajoute ici mes remerciements à Xinou, qui fait presque partie de groupe pyrolyse ; sans oublier un petit mot aussi pour tous les stagiaires qui se sont succédé ; et puis je termine par Domdom et Oliv, parce que c'était toujours un plaisir de passer dire bonjour le matin !

Je remercie également l'ensemble des membres du groupe EdNa :

Les « anciens » avec qui tout à commencé, Christelle, Julien, Laurent, Michaël, Romain, Bertrand, Célia, Aymen, Sandrine, Wanxian et Julien ;

Merci aux « nanotubettes » Périnette, Marionette et puis Irenette qui m'a tenu chaud pendant nos nuits américaines !

Merci à vous, Véro et Jacqueline, nos deux supers secrétaires ;

Merci à Véronique, avec qui c'était toujours agréable de discuter chaque jour quelques instants ;

Et puis merci à tous les autres !

Enfin, comment terminer ces remerciements sans un merci pour mon Brubru, pour m'avoir initiée aux joies de la pyrolyse (et chaque joie ayant son revers, au nettoyage du réacteur !) et au delà, pour ta bonne humeur et ton amitié!

*Nathalie, es ist so schön von dir zu träumen
Nathalie, es ist so schön, dass es dich gibt
Nathalie, Blondes Haar und blaue Augen
Ja ich glaub, das kann ich sagen:
Zum ersten mal, ich bin verliebt.*

Jantje Smit - „Nathalie“

Sommaire

Remerciements.....	i
Liste des abréviations.....	ix
Introduction et problématique	1
Chapitre 1.....	7
<i>1.1 Le dioxyde de titane</i>	<i>9</i>
1.1.1 Propriétés structurales	10
1.1.2 Propriétés électroniques et optiques.....	11
1.1.3 Effet de taille	13
1.1.4 Applications	14
1.1.5 Méthodes de synthèse	16
1.1.6 Limites du TiO ₂ et modifications.....	19
<i>1.2 Dopage du dioxyde de titane</i>	<i>21</i>
1.2.1 Dopage cationique.....	21
1.2.2 Dopage anionique	22
1.2.3 TiO ₂ dopé Azote	22
<i>1.3 Les sous-oxydes de titane</i>	<i>25</i>
1.3.1 Phases de Magnéli.....	26
1.3.2 Le monoxyde de titane	27
Chapitre 2.....	35
<i>2.1 La synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane</i>	<i>37</i>
2.1.1 La pyrolyse Laser.....	37
2.1.2 Paramètres de synthèse.	40
2.1.3 Les réactifs pour la synthèse d'oxydes de titane.....	44
<i>2.2 Caractérisations</i>	<i>50</i>
2.2.1 Traitements thermiques.....	50
2.2.2 Diffraction des rayons X sur poudres (DRX)	50
2.2.3 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse	52
2.2.4 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	53
2.2.5 Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS)	55
2.2.6 Microscopie électronique en Transmission (MET)	56
2.2.7 Microscopie électronique en transmission à balayage / Imagerie annulaire en champ sombre / Spectroscopie de perte d'énergie électronique (STEM-ADF-EELS)	56
2.2.8 Analyses Chimiques.....	58
2.2.9 Mesure de la surface spécifique et calcul de la taille équivalente.	58

Chapitre 3.....	61
3.1 <i>Synthèse de dioxyde de titane anatase et rutile</i>	63
3.1.1 Présence de carbone et caractérisation morphologique	64
3.1.2 Caractérisation cristallographique.....	67
3.1.3 Etude des paramètres de synthèse	70
3.1.4 Propriétés optiques.....	73
3.1.5 Bilan.....	74
3.2 <i>Dopage du TiO_2 : $TiO_{2-x}N_x$</i>	75
3.2.1 Etude de la structure et de la composition	75
3.2.2 Propriétés optiques.....	77
3.2.3 Bilan.....	79
3.3 <i>Synthèse des phases de Magnéli</i>	80
3.3.1 Caractérisation cristallographique et étude des paramètres de synthèse.....	80
3.3.2 Propriétés optiques et stabilité	82
3.3.3 Bilan.....	86
3.4 <i>Dopage des phases de Magnéli et formation de TiO_{2-II}</i>	87
3.4.1 Composition chimique et cristallographie	87
3.4.2 Propriétés optiques et stabilité	89
3.4.3 Bilan.....	91
3.5 <i>Conclusion du chapitre</i>	92
Chapitre 4.....	95
4.1 <i>Synthèse et caractérisation structurale</i>	97
4.1.1 Caractérisation cristallographique.....	98
4.1.2 Caractérisation morphologique	101
4.1.3 Rôle de l'azote	102
4.1.4 Rôle du Carbone	104
4.2 <i>Caractérisation électronique</i>	105
4.2.1 Etude par Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	105
4.2.2 Etude par Microscopie Electronique et Spectroscopie de Perte d'Energie Electronique	115
4.2.3 Bilan.....	119
4.3 <i>Evolution et stabilité thermique</i>	120
4.3.1 Evolution de la cristallographie et de la composition chimique	120
4.3.2 Evolution de la structure électronique	122
4.3.3 Bilan.....	130
4.4 <i>Etude XAS des nanocristaux de $Ti(O,N)$</i>	131
4.4.1 XANES	132
4.4.2 EXAFS	138
4.4.3 Bilan.....	143

4.5 Propriétés optiques.....	144
4.6 Conclusion du chapitre.....	148
Chapitre 5.....	151
5.1. Contexte et enjeux.....	153
5.2. La cellule solaire	155
5.2.1 Effet photovoltaïque.....	155
5.2.2 La cellule solaire à colorant (DSSC).....	157
5.3 Techniques de caractérisations	162
5.3.1 Microscopie électronique à balayage MEB	162
5.3.2 Spectroscopie UV-visible	162
5.3.3 Mesures courant/tension	162
5.3.4 Mesure de rendement quantique externe	163
5.4 Mise en œuvre de la cellule solaire	164
5.4.1 Les composants de la cellule.....	164
5.4.2 Les étapes d'élaboration.....	170
5.5 Résultats.....	176
5.5.1 Caractérisation morphologique	176
5.5.2 Caractérisation électrique.....	179
5.6 Conclusion du chapitre.....	184
Conclusion et perspectives.....	185
Annexes	193
Annexe I.....	195
Annexe II.....	196
Annexe III.....	197
Annexe IV.....	205
Annexe V.....	207
Références bibliographiques	209

Liste des abréviations

ADF	<i>Annular Dark Field</i>
BC	<i>Bande de Conduction</i>
BET	<i>Méthode de Brunauer Emmett Teller</i>
BV	<i>Bande de Valence</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DFT	<i>Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>
DRX	<i>Diffraction des Rayons X</i>
EELS	<i>Electron Energy Loss Spectroscopy (Spectroscopie de Perte d'Energie Electronique)</i>
EPMA	<i>Electron Probe MicroAnalysis</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FLAPW	<i>Full-potential Linearized Augmented Plane Wave</i>
Gap	<i>Bande interdite</i>
MEB	<i>Microscopie Electronique à Balayage</i>
MET	<i>Microscopie Electronique en Transmission</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
RPE	<i>Résonance Paramagnétique Electronique</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
TTIP	<i>Tétraisopropoxyde de Titane</i>
UV	<i>Ultra-Violets</i>
XANES	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy (Spectroscopie d'Absorption des Rayons X)</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy (Spectroscopie de Photon électrons X)</i>

ntroduction et problématique*

Le système Oxygène - Titane a été décrit en 1987 par J. L. Murray et H. A. Wriedt dans le *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*¹. La complexité de ce diagramme de phase montre la large gamme des phases d'oxydes de titane accessibles. Aussi, à chaque phase différente, correspondent des propriétés physiques, chimiques, optiques, mécaniques... différentes. Chacun de ces oxydes présente des propriétés remarquables qui en font des composés employés pour de nombreuses applications. Parmi ces matériaux, le dioxyde de titane TiO_2 se distingue grâce à ses propriétés d'absorption du rayonnement ultra-violet et la position de ses bandes de valence et de conduction adéquate pour la catalyse d'un grand nombre de polluants. Entre autres applications, on peut citer la destruction de polluants organiques et de bactéries sous éclairage UV, grâce aux propriétés de photocatalyse de la phase TiO_2 Anatase, ou bien encore son utilisation comme photoanode dans des systèmes photovoltaïques.

Si l'on se place dans le cas de TiO_2 , une majeure partie des applications visées par son emploi nécessite une optimisation des contacts entre le TiO_2 et la matrice qui compose le dispositif. De ce fait, la réduction de la taille du TiO_2 vers l'échelle nanométrique devient indispensable afin d'augmenter le nombre de sites réactionnels et donc les rendements. D'un autre côté, l'une des problématiques les plus importantes de l'emploi du TiO_2 pour diverses applications concerne sa gamme d'absorption optique. En effet, la plupart des applications du TiO_2 repose sur l'absorption de l'énergie solaire. Or, le TiO_2 absorbe uniquement les rayons ultra-violets du spectre solaire. Mais ces derniers ne représentent qu'une faible proportion de l'énergie solaire reçue sur Terre. Un nombre toujours croissant d'études ont donc pour but le décalage du seuil d'absorption optique du TiO_2 vers la région des longueurs d'ondes du visible.

Dans ce contexte, la pyrolyse laser est employée au sein de l'équipe Edifices Nanométrique du Service des Photons Atomes et Molécules au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies d'Alternatives à Saclay pour la synthèse de nanoparticules diverses. C'est une technique souple qui permet d'élaborer une grande variété d'oxydes, de nitrures, de carbures ou de sulfures métalliques possédants des caractéristiques bien contrôlées. Ce procédé nous a donné accès à plusieurs phases du diagramme O-Ti ainsi qu'à des oxynitrures de titane, présentant des structures cristallographiques particulières et dont certains composés n'avaient jusqu'alors jamais été rapportés dans la littérature scientifique sous forme de nanoparticules libres. Il s'est de plus avéré que ces nanoparticules présentent des propriétés

¹ J. L. Murray & H. A. Wriedt, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8, (1987) 148-165

optiques très intéressantes. Mais, du fait de leur complexité, les structures cristallographique et électronique réelles ainsi que l'origine des propriétés optiques spécifiques de ces oxynitrures de titane nanométriques étaient indéterminées.

Cette étude reporte donc la synthèse de différents oxydes et oxynitrures de titane ainsi que les conditions d'obtention de ces phases originales grâce à la technique de pyrolyse laser et met l'accent sur leurs propriétés optiques remarquables. Dans une première approche pour comprendre ces propriétés, il est apparu nécessaire de caractériser les différentes structures cristallographiques et compositions chimiques obtenues. De plus, ces propriétés étant intimement liées à la structure électronique de ces matériaux, plusieurs techniques spectroscopiques ont été employées afin de la déterminer. Enfin, au vu de telles propriétés, il a été envisagé de les utiliser dans un dispositif photovoltaïque développé à l'Institut XLIM de l'Université de Limoges.

Ce manuscrit s'articule donc autour de cinq chapitres :

Une synthèse bibliographique des matériaux étudiés constitue le premier chapitre de cette thèse. Les techniques d'obtention de ces différentes phases sous forme nanométrique et les caractéristiques des oxydes et oxynitrures de titane seront présentées. De plus, leurs propriétés optiques, ainsi que leurs applications actuelles et envisagées, seront détaillées.

Le deuxième chapitre est consacré à la technique de synthèse des nanoparticules, la pyrolyse laser et à la description du dispositif expérimental et des différentes conditions qui ont permis l'obtention des diverses nanoparticules étudiées. Les techniques utilisées pour la caractérisation structurale et optique des échantillons synthétisés seront également décrites avec le protocole de mesure employé.

Dans le troisième chapitre, une étude sur les conditions de synthèse en lien avec les oxydes et oxynitrures obtenus sera présentée. L'accent sera mis sur les caractérisations structurales et optiques des différents dioxydes de titane dopés ou non ainsi que des composés moins oxydés que sont les phases de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$.

Puis, le quatrième chapitre rassemble toute l'étude sur le matériau le plus original synthétisé qui est au cœur de ce travail : l'oxynitrure de titane $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$, dont la structure cristallographique est cubique à faces centrées. Dans un premier temps, les conditions de synthèse nécessaires à son obtention seront présentées, puis la nature de ce composé sera étudiée. Cette étude est structurale, (cristallographique et électronique) et optique et fait

intervenir plusieurs techniques spectroscopiques. L'évolution des caractéristiques en fonction de la température est également présentée et permettra de mieux comprendre le matériau initial.

Le cinquième et dernier chapitre porte quant à lui sur l'utilisation des nanoparticules de dioxyde de titane et de dioxyde de titane dopé azote dans des cellules solaire à colorant tout solide. La mise en œuvre des cellules et une étude comparative préliminaire sur plusieurs échantillons seront détaillées.

Chapitre 1



Contexte général : Matériaux étudiés et applications

Plan du chapitre

- 1.1 Le dioxyde de titane
 - 1.1.1 Propriétés structurales
 - 1.1.2 Propriétés électroniques et optiques
 - 1.1.3 Effet de taille
 - 1.1.4 Applications
 - 1.1.5 Méthodes de synthèse
 - 1.1.6 Limites du TiO_2 et modifications
- 1.2 Dopage du dioxyde de titane
 - 1.2.1 Dopage cationique
 - 1.2.2 Dopage anionique
 - 1.2.3 TiO_2 dopé Azote
- 1.3 Les sous-oxydes de titane
 - 1.3.1 Phases de Magnéli
 - 1.3.2 Le monoxyde de titane

Ce chapitre bibliographique est consacré aux différents matériaux étudiés lors de ce travail et rassemble leurs propriétés structurales, optiques et électronique, les techniques principales d'obtention de ces matériaux sous forme nanométrique ainsi que leurs domaines d'application qui sont en lien direct avec leurs propriétés et leur morphologie. Il est découpé en 3 parties relatives aux trois principaux matériaux rencontrés lors de cette étude, c'est-à-dire le dioxyde de titane TiO_2 , le dioxyde de titane dopé et finalement les sous-oxydes de titane, à savoir les phases de Magnéli, le monoxyde de titane TiO , ainsi que les oxynitrures de titane TiO_xN_y .

1.1 Le dioxyde de titane

Depuis leur découverte à partir de l'Ilménite en 1791, par William Gregor dans la région des Cornouailles en Grande Bretagne [1], les composés du Titane sont largement employés dans de nombreux domaines (figure 1.1). Déjà en 1936 on pouvait lire que le dioxyde de Titane “ *est de loin le composé du titane le plus important et le plus utile.* ” [2]. Depuis sa première commercialisation en 1923 [3], et grâce à ses propriétés physiques (indice de réfraction et constante diélectrique élevés [4]), sa stabilité chimique et sa biocompatibilité [5], le dioxyde de Titane est impliqué dans une large gamme de procédés industriels.

TABLE 2	
USES OF TITANIUM AND ITS COMPOUNDS	
1.	Titanium dioxide pigments
2.	Titanium alloys
3.	Ceramic industry
4.	Dyeing industry
5.	Leather industry
6.	Analytical
7.	Fertilizer
8.	Smoke screens
9.	Pyrotechnics
10.	Therapeutics
11.	Glass
12.	Abrasives
13.	Incandescent media
14.	Titanate and tinted TiO ₂ pigments

Figure 1.1- Utilisation du titane et de ses composés en 1936 [2].

Puis en 1972, Fujishima et Honda découvrent le phénomène de décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ et sous éclairage ultraviolet [6] et ouvrent la porte à toutes les applications du TiO₂ qui font appel à ses propriétés photocatalytiques. A partir de là, le TiO₂ ne cesse d'être étudié et employé pour des applications essentielles comme la photocatalyse [7], la production d'hydrogène [8], les dispositifs photovoltaïques [9], les détecteurs de gaz [10]... Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix. Ainsi en 2004, la production mondiale était d'environ 4,4 millions de tonnes [3].

Dans les paragraphes 1.1.1 et 1.1.2 qui suivent, les propriétés du dioxyde de titane massif seront détaillées.

1.1.1 Propriétés structurales

Les principales caractéristiques cristallographiques des phases communes du dioxyde de Titane sont réunies dans le tableau 1.1 ; la figure 1.2 illustre les structures cristallographiques de différentes formes du TiO_2 [11].

Le dioxyde de Titane TiO_2 se trouve dans la nature sous trois différentes formes cristallographiques qui sont, dans l'ordre d'abondance, le rutile, l'anatase et la brookite. A des pressions élevées, le TiO_2 possède un diagramme de phase riche avec plusieurs séquences de transformations de phases, dont la dernière phase accessible à des pressions de 60 GPa est la cotunnite. Ce matériau *serait* [12] en outre l'oxyde le plus dur (dureté de 38 GPa à 157 ± 2 K [13]) découvert à ce jour [11].

A haute pression, le rutile et l'anatase se transforment en structure columbite ou $\text{TiO}_2\text{-II}$ (à des pressions de 4-8 GPa et environ 10 GPa respectivement). De plus la phase columbite se transforme en structure baddeleyite entre 12 et 17 GPa.

Tableau 1.1 - Caractéristiques cristallographiques de 5 formes du dioxyde de Titane [11], [14], [15].

Phase	Rutile	Anatase	Brookite	Columbite	Baddeleyite
Groupe d'espace	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca	Pbcn (type $\alpha\text{-PbO}_2$)	$P2_1/c$
Paramètres de maille /nm	a 0,4587	0,3782	0.9184	0.4541	0.4662
	b -	-	0.5447	0.5493	0.4969
	c 0.2954	0.9502	0.5145	0.4906	0.4911
Angles β /°	-	-	-	-	99,4

Enfin, les valeurs de chaleurs de transformation et l'irréversibilité des transformations de l'anatase et de la brookite vers le rutile montrent que cette dernière phase est la phase d'équilibre, avec une transformation anatase \rightarrow rutile qui se produit à 610 ± 10 °C. De la même manière, les transformations de l'anatase et de la brookite vers les phases hautes pressions columbite et baddeleyite se font de manière irréversible [14].

Chaque forme cristallographique est constituée d'un octaèdre de base TiO_6 , ou chaque ion Ti^{4+} est entouré par un octaèdre de six ions O^{2-} et qui diffère par sa distorsion pour chaque polymorphe du TiO_2 . Selon la structure, les distances Ti-O et O-O sont donc différentes et les distances Ti-O apicales et équatoriales sont donc légèrement différentes. La maille élémentaire du rutile est quadratique et contient deux motifs TiO_2 . L'anatase, quadratique centrée, a une maille élémentaire qui contient quatre motifs TiO_2 . La brookite est

orthorhombique. Sa maille élémentaire contient huit motifs TiO_2 . La columbite a une maille élémentaire orthorhombique et contient quatre motifs TiO_2 . La baddeleyite est quant à elle monoclinique et contient quatre motifs TiO_2 . Dans cette structure, la coordination des ions Ti est de 7 avec des couches d'ions O tri-coordinés et tétra-coordinés de manière alternée.

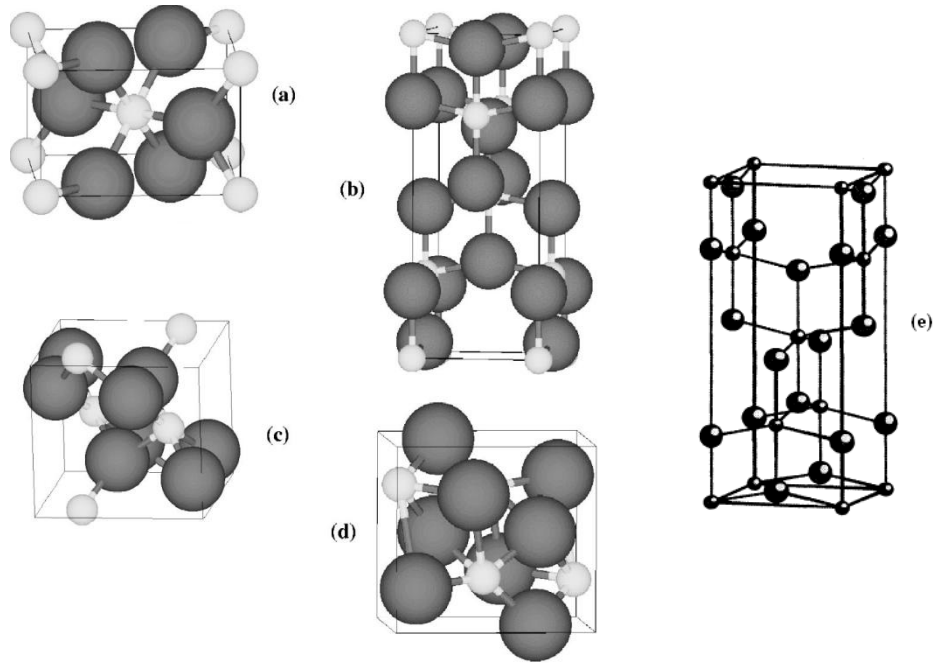


Figure 1.2 - Phases cristalllographiques du TiO_2 (a) rutile, (b) anatase, (c) columbite, (d) baddeleyite et (e) brookite ; issues de [11] et [16]. Les grandes sphères représentent les ions O et les petites sphères, les ions Ti.

1.1.2 Propriétés électroniques et optiques

Les propriétés électroniques du dioxyde de Titane varient selon le polymorphe étudié. On peut voir les états électroniques des motifs TiO_6 comme des états atomiques du titane modifiés par un champ cristallin d'oxygène spécifique selon la différence de distorsion de l'octaèdre de base TiO_6 . Ainsi, les structures de bandes s'en trouvent modifiées à leur tour. La figure 1.3 présente les structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression du TiO_2 [16].

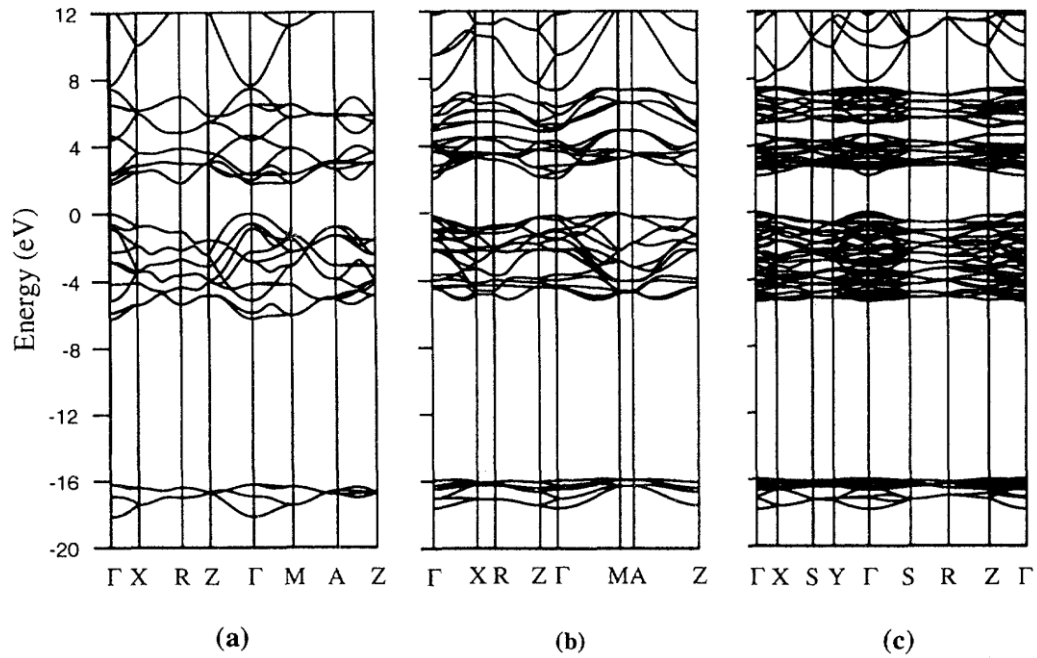


Figure 1.3 - Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c) issues de [16].

Sur la figure 1.3, le haut de la bande de valence (BV), constituée des états σ et π (principalement issus des états $p\sigma$ de l'oxygène) et $p\pi$ (issus des états $p\pi$ non liants de l'oxygène), est pris à 0 eV. Le bas de la bande de conduction (BC) est constitué des états t_{2g} et e_g issus principalement des états d du titane. Le TiO_2 est ainsi un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie. Les gaps du rutile de l'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3,0 eV (411 nm) ; 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm) respectivement [17], [18]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet (figure 1.4). Ces propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent au TiO_2 d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires [19], [20].

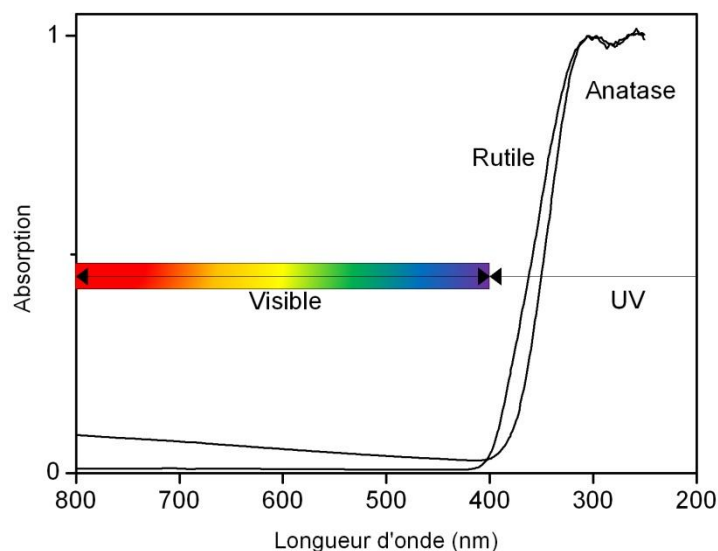


Figure 1.4 – Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.

De plus le TiO_2 est un matériau avec un indice de réfraction élevé (tableau 1.2) et parmi les trois phases cristallines stables, c'est le rutile qui possède le plus grand indice. Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique [21-23]...) Le tableau 1.2 rassemble quelques propriétés du TiO_2 .

Tableau 1.2 - Propriétés du TiO_2 .

Phase	Rutile	Anatase	Brookite	Columbite	Baddeleyite
Densité [24]	4,13	3,79	3,99	4,33	5,08
Indice de réfraction [16]	2,605-2,903	2,561-2,488	2,583-2,700		
Energie du gap /eV [17], [25]	3,05	3,20	3,14		
Module d'Young /GPa [26], [27]	243	194	199-245	247	249

1.1.3 Effet de taille

Le développement exponentiel de la recherche en nanosciences et nanotechnologies depuis les deux dernières décennies a eu un impact majeur sur de nombreux aspects de la science des matériaux. Des propriétés chimiques et physiques nouvelles ont ainsi émergées avec la décroissance de plus en plus importante de la taille des matériaux, jusqu'à l'échelle nanométrique. Dans le cas du dioxyde de Titane, c'est l'augmentation drastique de la surface

spécifique et du ratio surface sur volume qui est recherché quand le matériau atteint l'échelle nanométrique. Cette grande surface spécifique est bénéfique pour un grand nombre de dispositifs employant le TiO_2 , étant donné que les interactions entre le TiO_2 et sa matrice ou son environnement ont lieu aux interfaces. Le contrôle de la morphologie devient alors un facteur essentiel des performances finales de ces dispositifs.

Il existe de nombreuses voies de synthèse qui aboutissent à des nanoparticules de différentes morphologies (taille et forme des particules élémentaires état d'agglomération...). Les trois phases basse pression du TiO_2 (rutile, anatase et brookite) peuvent être synthétisées sous forme de nanoparticules, nanotubes, nanobâtonnets, fils nanométriques, films minces ou de structures nanoporeuses [28-30] , [31]. Ces structures sont rendues accessibles par l'emploi de diverses techniques qui seront décrites dans le paragraphe 1.1.6 et sont employées pour de nombreuses applications.

1.1.4 Applications

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO_2 nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés, englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : les pigments pour peinture, les dentifrices, la protection solaire ; ou photo-induits : la photocatalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou le photovoltaïque. Cette dernière application très importante faisant l'objet du chapitre 5, elle ne sera pas détaillée ici.

- Premièrement, sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV-A et B, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO_2 pour l'environnement ou pour les êtres humains [3]. Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO_2 auraient un impact sur sa toxicité [32].

- Le TiO_2 peut être superhydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à 5°) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,...) [33], ou antitâches [34]. Grâce à un effet de rugosité de surface il peut également devenir superhydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) et être commuté de manière réversible en un matériau superhydrophile [31].

- Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO_2 peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO , H_2) ou d'humidité [35].

- Une autre application concerne les dispositifs photochromiques [36], ou électrochromiques [37]. Dans le dernier cas, une électrode de TiO_2 est sensibilisée avec une molécule électrochromophore (c'est-à-dire que sa couleur change avec son état d'oxydation) dont le potentiel redox est plus négatif que le seuil de la BC de TiO_2 , pour que le transfert de charge entre le TiO_2 et le chromophore soit réversible. Lorsque l'électrochromophore est soumis à différentes tensions, son état d'oxydation change, ainsi que sa couleur. Le TiO_2 joue alors le rôle de conducteur.

- Bien sûr, l'une des applications les plus importantes du TiO_2 concerne la destruction de nombreux polluants atmosphériques, de polymères, de bactéries et même de cellules tumorales. Le TiO_2 est considéré comme le photocatalyseur le plus efficace et le moins polluant pour l'environnement. Cette application fait appel à son fort pouvoir oxydant sous irradiation. En effet, les niveaux énergétiques du TiO_2 (BV et BC) sont situés de manière adéquate par rapport au potentiel redox de nombreuses espèces organiques. Le mécanisme de photocatalyse d'un semi-conducteur consiste en quatre étapes (figure 1.5) qui font intervenir une interaction entre le TiO_2 semi-conducteur et un couple redox : l'absorption d'un photon d'énergie égale ou supérieure à celle du gap ; l'excitation d'un électron de la BV vers la BC qui s'accompagne de la création d'un trou dans la BV (paire électron-trou) ; migration des porteurs de charge vers la surface du matériau ; réaction avec les espèces chimisorbées en surface. Lors de la réaction de photodégradation, une ou plusieurs espèces réactives de l'eau sont impliquées ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}^{2\cdot}$, H_2O_2 , O_2). L'activité photocatalytique est contrôlée par plusieurs facteurs intrinsèques au matériau : (i) son coefficient et sa gamme d'absorption optique ; (ii) la vitesse de réduction ou d'oxydation en surface par l'électron et le trou ; (iii) le taux de recombinaison de la paire électron-trou. La surface spécifique entre également en jeu puisque plus elle est grande, plus le nombre de sites réactionnels est grand. Cependant, la surface représente une zone de défauts qui constituent des pièges pour les paires électrons-trous, si la surface spécifique augmente trop, l'augmentation du nombre de défauts peut entraîner un taux de recombinaison des paires trop élevé. Les relations entre propriétés physiques et activité photocatalytique sont donc complexes [7], [38], [39].

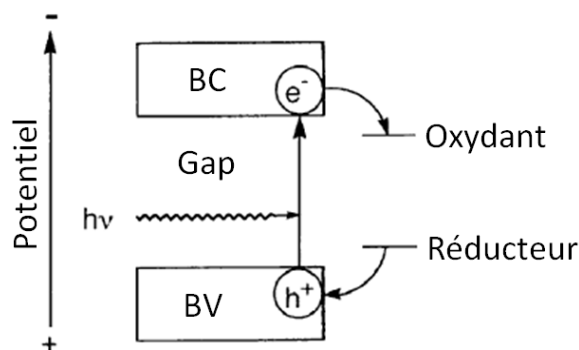


Figure 1.5 - Le potentiel redox de l'espèce oxydante doit se trouver en dessous (être plus positive) du seuil de la BC du TiO_2 , tandis que le potentiel redox de l'espèce réductrice doit se trouver au dessus du seuil de la BV du TiO_2 afin de donner son électron au trou du TiO_2 .

- Une autre application découlant des propriétés photocatalytiques du TiO_2 est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte par Fujishima et Honda en 1972 [6], qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène). En effet, le potentiel redox de l'hydrogène (couple H^+/H_2) est juste en dessous du bas de la BC de TiO_2 et le potentiel de l'oxygène (couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) est juste au dessus du haut de la BV de TiO_2 . Les molécules d'eau sont donc réduites par les électrons pour former H_2 et oxydées par les trous pour former O_2 ce qui mène au final à la décomposition de l'eau [40].

- Un autre des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie « propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le TiO_2 est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [41], [42]. Cette application sera détaillée dans le chapitre 5.

1.1.5 Méthodes de synthèse

La synthèse d'oxydes de titane nanostructurés (nanoparticules, couches minces, matériaux nanoporeux,...) est accessible grâce à la diversité des méthodes de préparation, mécaniques chimiques ou physiques ; en voie liquide ou gaz. Cette présentation, bien que non exhaustive, permet de situer la pyrolyse parmi les autres techniques.

Mecanosynthèse et synthèse mécano-chimique

Cette technique consiste au broyage de poudres micrométriques par l'action de billes de céramiques soumises à une forte agitation. La matière est alors raffinée jusqu'à l'obtention d'une poudre nanométrique. Citons également la synthèse mécano-chimique, où la nanopoudre est formée par une réaction chimique induite par un broyage mécanique [43].

Méthode sol-gel

C'est un procédé souple de synthèse de nombreuses céramiques. Dans le cas du TiO_2 , elle consiste en une hydrolyse d'un précurseur de titane (généralement un alkoxyde de Ti(IV)) suivie d'une condensation. Une suspension colloïdale est alors formée (le sol) puis on observe une transition vers un gel solide après perte du solvant et polymérisation totale. En ajustant les conditions de réactions (pH, solvant, ajout d'amines), plusieurs nanostructures peuvent être formées : nanoparticules de taille et forme contrôlées [44], [45] ; nano-cubes [46], nanobâtonnets [47], nanofils [48]. Les avantages de cette méthode sont la pureté des produits, l'homogénéité, la flexibilité, la facilité de mise en œuvre, la possibilité d'introduire des dopants en forte concentration et son utilisation aisée pour faire des dépôts sur des surfaces larges et complexes. Les méthodes de micelles et de micelles inverses peuvent également être citées pour la formation de nanoparticules de taille bien contrôlée.

Méthodes hydrothermales et solvothermales.

Ces méthodes mettent en jeu des réactions chimiques d'un précurseur de titane dans des solvants aqueux (méthode hydrothermale) ou organiques (méthode solvothermale), à des températures et des pressions contrôlées. La température peut presque atteindre la température d'ébullition de l'eau pour la méthode hydrothermale et donc la pression de vapeur saturante, ou peut être bien plus élevée pour la méthode solvothermale si un solvant à haut point d'ébullition est employé. Ces techniques permettent d'obtenir de petites nanoparticules, de faible distribution en taille et de cristallinité contrôlée, en ajustant les conditions expérimentales [49]. Des nanofils, nanotubes ou nanobâtonnets peuvent également être synthétisés par ces méthodes [50-52]. Enfin, on peut noter que d'autres approches en voie liquide sont également employées telles que les méthodes en fluide supercritique [53].

La Chemical Vapor Deposition (CVD).

Elle implique une réaction chimique lors de laquelle un matériau en phase vapeur est condensé pour former un matériau en phase solide. Ce procédé qui peut être utilisé en continu, est employé pour former des revêtements adhérents sur de nombreux substrats, des films et des fibres, ou bien pour élaborer des matériaux composites par infiltration [54]. Ainsi des films minces de TiO_2 avec une taille de grain contrôlée, des nanoparticules ou des nanobâtonnets ont été synthétisés [55], [56].

Electrodéposition et oxydation directe du titane

L'électrodéposition est une technique utilisée pour produire des revêtements de surface. Le substrat joue le rôle de cathode et est immergé dans une solution de sels du matériau qui doit être déposé. En ajustant les paramètres de l'électrolyte, le potentiel de travail, la densité de courant, la température ainsi que le pH, il est possible de contrôler la structure et la morphologie du dépôt. Des nanoparticules de TiO_2 ont ainsi pu être déposées sur des nanotubes de carbone [57].

Quant à l'oxydation directe du titane, elle consiste en l'oxydation chimique ou anodique du titane métallique [29], [58] pour la formation de nanobâtonnets ou nanotubes de TiO_2 .

La Physical Vapor Deposition (PVD).

La PVD n'implique quant à elle pas de réaction chimique. Le matériau est premièrement évaporé par un creuset chauffant, un laser, ou un faisceau d'électrons puis condensé sur un substrat qui peut être chauffé ou non. Cette méthode comprend les techniques de dépôt thermique [59], l'implantation d'ions, la pulvérisation [60],...pour la synthèse de fils ou de films par exemple.

La combustion.

La combustion est la technique qui se rapproche le plus de la pyrolyse laser. Ce paragraphe sera donc plus détaillé que les précédents. En combustion, les précurseurs sont décomposés thermiquement dans une flamme résultant de la réaction de combustion d'un combustible et d'un carburant. Dans la plupart des cas, l'oxygène ou l'air sont utilisés comme combustible et le méthane (CH_4) est choisi comme carburant [61] mais il peut être substitué par d'autres carburants tels que l'acétylène ou l'éthylène. Les deux précurseurs les plus utilisés sont le chlorure de titane et l'isopropoxyde de titane (TTIP). Un système de trempe peut être disposé dans le réacteur de synthèse afin de mieux contrôler la taille des particules synthétisées qui est comprise dans une gamme allant de 6 à 21 nm [61]. La structure cristalline la plus généralement observée est l'anatase mais des taux allant jusqu'à 65 % de rutil ont été obtenus sous certaines conditions expérimentales. De plus, la taille et la cristallinité des particules dépendent essentiellement de la température et du temps de résidence dans la flamme. Vermury et al. ont observé qu'un champ électrique permettait de maîtriser la taille et l'agglomération des nanopoudres produites [62]. Zhu et al. ont mis en évidence que l'utilisation de O_2 , au lieu de l'air lors des synthèses, inhibait l'agglomération des particules

[63]. Enfin, des structures cœur-coquille ou encore des nanobâtonnets d'oxydes métalliques ont pu être obtenus grâce à cette technique [64].

La pyrolyse laser.

C'est la technique de pyrolyse laser qui est la méthode choisie dans cette étude pour la synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane. Sa description détaillée fera l'objet du chapitre 2. Cette technique de synthèse de nanoparticules dans un milieu hors équilibre est employée depuis 1987 pour former des nanoparticules de dioxyde de titane [65]. La grande force de cette technique en flux est la possibilité de faire varier un grand nombre de paramètres de synthèse, ce qui offre la possibilité de former en une étape des nanoparticules dont la taille, la composition chimique et la cristallinité sont bien contrôlées. De plus, la distribution en taille des nanoparticules synthétisées par cette méthode est faible comparée à la technique de combustion. De ce fait, la pyrolyse laser était une technique de choix pour la synthèse d'oxydes de titane de différentes compositions chimiques et structures cristallographiques.

1.1.6 Limites du TiO_2 et modifications

Pour la plupart, les applications du TiO_2 reposent sur ses propriétés optiques, les applications les plus importantes (photocatalyse, photovoltaïque, décomposition de l'eau) tirant partie de son activité catalytique photo-induite. Ce matériau est normalement transparent aux longueurs d'onde de la région visible avec un gap qui se situe dans le domaine des UV. Mais si l'on regarde l'intensité solaire reçue sur Terre en fonction de la longueur d'onde (figure 1.6), les UVs ne représentent qu'une faible fraction (~5 %) du total, alors que le visible représente à lui seul ~43 % de l'énergie totale reçue [66].

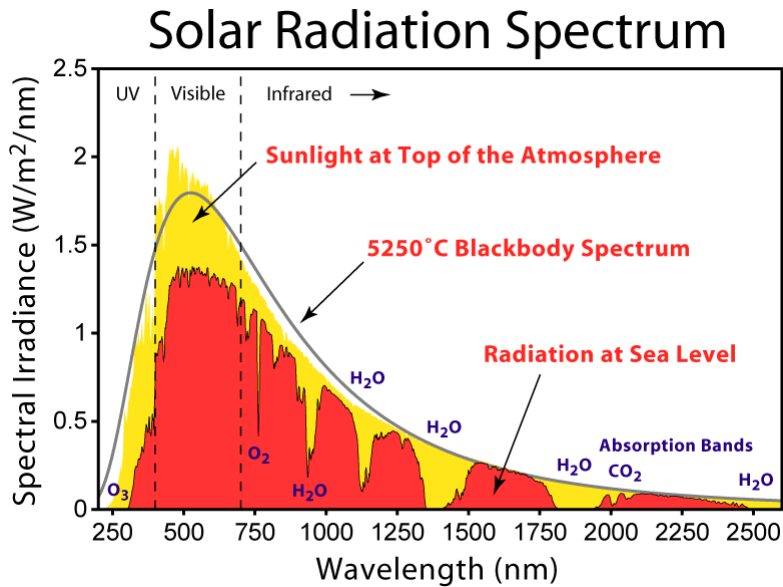


Figure 1.6 - Spectre de l'énergie solaire reçue sur Terre en Amérique du nord, avec un angle de 37° par rapport à l'horizontale (référence Air Mass 1.5 issue de l'*American Society for Testing and Materials (ASTM) Terrestrial Reference Spectra for Photovoltaic Performance Evaluation*)

Un des objectifs majeurs pour l'amélioration des performances des dispositifs à base de TiO_2 est donc de décaler son seuil d'absorption jusqu'à la région du visible. Plusieurs moyens sont envisagés dans la littérature. Premièrement, le dopage du TiO_2 avec des métaux [67] ou des hétéroéléments [68] permet de modifier son gap en insérant de nouveaux états dans la bande interdite. Deuxièmement, en le couplant à des colorants organiques ou inorganiques, on peut améliorer son activité optique dans la région visible [9], [69]. Une troisième possibilité est de modifier la surface du TiO_2 avec d'autres semi-conducteurs [70] pour améliorer les transferts de charges entre le TiO_2 et le dispositif global. Enfin, en utilisant des formes plus réduites du titane [71], il est possible d'améliorer sa sensibilité optique dans la région du visible.

Lors de cette étude, je me suis concentrée sur deux voies de modifications possibles des propriétés optiques du dioxyde de titane : le dopage à l'azote et l'emploi de sous-oxydes du titane également dopés à l'azote. Les propriétés de ces différents matériaux sont donc décrites dans les paragraphes suivants (§1.2 et §1.3). Dans un deuxième temps, ces matériaux modifiés font l'objet d'une étude pour l'application photovoltaïque qui est détaillée dans le chapitre 5.

1.2 Dopage du dioxyde de titane

La réponse optique d'un matériau est déterminée par sa structure électronique, elle-même entièrement liée à la structure cristallographique, la composition chimique (du volume et de la surface) ainsi qu'à la dimension du matériau en question (confinement pour les dimensions nanométriques).

Le dopage cationique (remplacement de l'ion Ti^{4+}) ou anionique (remplacement de l'ion O^{2-}) peut modifier les propriétés optiques du TiO_2 . Dans ce cas il est souhaitable de conserver la structure cristallographique initiale pour préserver les propriétés photocatalytiques du TiO_2 . Du fait du rayon ionique et de la charge de l'anion O^{2-} , il est plus facile de substituer le cation Ti^{4+} avec d'autres métaux de transition.

1.2.1 Dopage cationique

Différents métaux ont été employés pour doper le TiO_2 par des méthodes de chimie en voie humide [67], de traitements à haute température, ou d'implantation d'ions [72]. D'après la littérature, on peut citer des dopages avec les ions métalliques V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Sn, W,... les lanthanides La, Ce, Nd,... [73] ou encore avec les alcalins Li, Na, K [74]. Selon le pourcentage de cations substitués, plusieurs propriétés vont être modifiées : la photoréactivité et le taux de recombinaison des charges [67], la stabilité thermique, la taille des cristaux, la cristallinité, ou encore la concentration de défauts de surface [75]. La structure électronique s'en trouve donc modifiée via la densité d'états. Des calculs de bandes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont montré la formation d'un niveau électronique occupé dans la bande interdite du TiO_2 dont la position varie selon le dopant et sa concentration [76]. D'autres auteurs ont montré la réduction du gap du TiO_2 de 0,55 eV grâce à la substitution avec des ions Nd^{3+} et la création d'un nouveau niveau non-occupé au dessus de la BV du TiO_2 [77], ainsi que le comportement de semi-métal de TiO_2 dopé Nd ou V grâce à la présence des états électroniques Nd 4f et V 3d en bas de la BC [78], [79]. Finalement, ce sont les propriétés optiques qui vont être bouleversées avec, en général, un décalage vers le rouge dans le seuil d'absorption [67], [73], [76], [77]. Encore une fois, la valeur du décalage peut varier avec la concentration de dopant. Ce décalage du gap est attribué à une transition électronique entre le niveau électronique d du métal et la BC du TiO_2 . D'autres auteurs ont constaté non pas un décalage du gap mais l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption dans la région du visible se présentant comme un épaulement sur la

courbe d'absorption du TiO_2 dû à la formation d'un niveau énergétique dans le gap correspondant aux impuretés métalliques [80].

1.2.2 Dopage anionique

Le TiO_2 a été dopé avec plusieurs hétéroatomes : B, C, N, O, F, S, Cl, Br ; par différentes méthodes : Recuit à haute température de TiO_2 ou TiC sous un flux de CO, ou encore combustion de titane métallique dans une flamme de gaz naturel pour l'obtention de TiO_2 dopé carbone ; hydrolyse du Tetraisopropoxyde de Titane (TTIP) dans un milieu eau/amine suivi d'un traitement du sol avec des amines [81] , recuit à haute température de TiO_2 sous un flux d'ammoniac NH_3 [82] ou implantation d'ion sous atmosphère d'azote N_2 [83] pour obtenir un TiO_2 dopé azote ; hydrolyse du TTIP dans un milieu contenant de la thio-urée, implantation d'ions S^+ pour la synthèse de TiO_2 dopé soufre ; hydrolyse du TTIP dans un milieu eau/ NH_4F , pyrolyse en spray à partir d'une solution de H_2TiF_6 , implantation d'ions F^+ pour l'obtention de TiO_2 dopé fluor ; et hydrolyse du tétrachlorure de titane dans un milieu éthanol/HBr pour le co-dopage de TiO_2 avec les ions Cl^- et Br^- . Les études théoriques et expérimentales ont confirmé que l'emploi d'hétéroéléments en tant que dopant du TiO_2 anatase produit une diminution de la largeur du gap. Dans le cas du dopage au carbone, à l'azote, au soufre et au fluor, des états se trouvent introduits dans le gap du TiO_2 et s'ils sont assez proches de la BV ou de la BC, ils peuvent se mélanger avec les états de la BC ou les états O 2p de la BV et produire une diminution du gap. C'est le cas pour le carbone [84], l'azote [85] et le soufre [86]. D'autres états peuvent être présents dans le gap, sans pour autant le diminuer, mais permettent des transitions électroniques à plus basse énergie. C'est le cas du fluor [87]. Les nanoparticules de TiO_2 dopées avec des hétéroéléments se présentent donc le plus souvent sous la forme d'une poudre jaune qui traduit un seuil d'absorption des photons décalé dans la région du visible par rapport au seuil du TiO_2 situé à 380 nm (pour la forme anatase) dans la région des UVs. Le dopage au carbone ou au fluor induit un décalage vers de plus hautes longueurs d'ondes du seuil d'absorption ainsi qu'un épaulement du seuil dans la région du visible [88], [89]. L'azote ou le soufre entraînent également un décalage du seuil d'absorption jusqu'à 600 nm [81], [90].

1.2.3 TiO_2 dopé Azote

R. Asahi et son équipe [68] ont en particulier étudié par la méthode de « *Full-potential Linearized Augmented Plane Wave* » (FLAPW) dans le cadre de la DFT les structures de bandes électroniques du TiO_2 anatase avec différents atomes dopants substituant l'oxygène

(C,F,S,P,) ainsi que l'azote comme dopant en site interstitiel et/ou substitutionnel. Dans cette étude incontournable des propriétés électroniques, optiques et catalytiques du TiO_2 dopé, il apparaît que le dopage à l'azote est le plus efficace dans le rétrécissement du gap tout en conservant les propriétés photocatalytiques, grâce au mélange adéquat des états 2p de l'oxygène et de l'azote au dessus de la bande de valence. Le dopage cationique est écarté en raison de la création des états métalliques d dans le gap qui constituent des centres de recombinaison des charges. Les méthodes existantes de synthèse de TiO_2 dopé azote citées précédemment impliquent souvent plusieurs étapes qui doivent être bien maîtrisées. Le dopage modifiant la structure électronique du TiO_2 et donc ses propriétés optiques et photocatalytiques, plusieurs questions méritent d'être posées : l'azote est-il dans le réseau en substitution de l'oxygène ou en site interstitiel ? Est-il réparti dans tout le volume ou ségrégué en surface ? Enfin, les états électroniques associés à l'azote sont-ils localisés ou délocalisés ? C. Di Valentin *et al.* [91] ont étudié de manière théorique (calculs dans le cadre de la DFT) et expérimentale (résonance paramagnétique électronique et spectroscopie de photoélectrons X (XPS)) les effets du dopage à l'azote sur ces différents aspects, en comparant une insertion et une substitution de l'azote dans le réseau. Ils ont montré dans les deux cas, la formation d'états localisés dans le gap au dessus de la BV, sans décalage des niveaux des seuils de la BV et de la BC. Ces nouveaux états participent donc à l'activité photocatalytique du TiO_2 dopé azote sous éclairage visible. De plus, l'état le plus haut induit par l'azote en substitution est situé à +0,14 eV au dessus de la BV, tandis que pour l'azote en interstitiel, il est situé à +0,73 eV, pour un gap total dans les deux cas égal à 2,6 eV (figure 1.7). Ce gap est légèrement inférieur au gap expérimental du TiO_2 à cause de la méthode de calcul qui sous-estime la largeur des bandes interdites. Ces calculs peuvent ainsi être corrélés aux mesures par XPS pour déterminer la nature de l'azote dans un système N- TiO_2 .

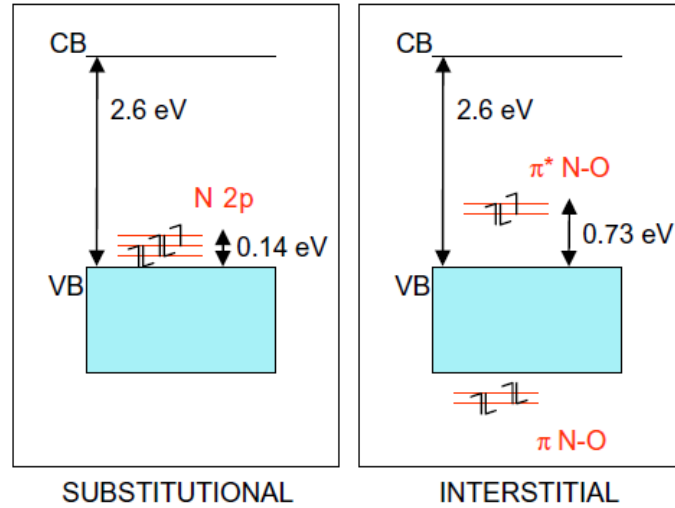


Figure 1.7 - Structure électronique calculée dans le cadre de la DFT pour un dopage azote en substitution ou en insertion [91].

Finalement, rappelons que le rôle de ce dopage est de décaler efficacement le seuil d'absorption du TiO_2 classique vers la région du visible et ceci dans le but d'améliorer les performances du matériau lors de son emploi pour différentes applications dont les plus porteuses sont : la photocatalyse, la décomposition photocatalytique de l'eau et le photovoltaïque. Pour cette dernière application, l'emploi de TiO_2 dopé à l'azote sera développé dans le chapitre 5.

1.3 Les sous-oxydes de titane

Le diagramme de phase du système Ti-O décrit par Murray et Wriedt en 1987 [14] présente un grand nombre d'oxydes différents entre le titane pur et le dioxyde de titane TiO_2 , qui est la phase condensée stable la plus riche en oxygène (figure 1.8). Au-delà de la limite de solubilité de l'oxygène dans le titane, on trouve les solutions solides des oxydes hexagonaux Ti_6O , Ti_3O et Ti_2O , ainsi que le composé défini Ti_3O_2 . Entre les compositions atomiques 34,5 % et 55,6 % en oxygène, on trouve le domaine d'équilibre de la solution solide TiO . Enfin, entre le monoxyde de titane TiO et le dioxyde de titane TiO_2 , on trouve une série de composés définis de type $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ avec $2 \leq n \leq 20$ appelés les phases de Magnéli, comme Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ou Ti_4O_7 , qui subissent une ou plusieurs transitions structurales, électriques ou magnétiques à basse température. En tant que matériaux massifs, ces différents oxydes possèdent des caractéristiques physico-chimiques et mécaniques qui les rendent attractifs pour diverses applications (pour la superhydrophilie par exemple [92]). Cependant, leur synthèse de manière bien contrôlée est rendue difficile par la stabilité chimique du dioxyde de titane, qui se formera donc de manière préférentielle : l'étude de leurs propriétés est donc délicate et incomplète, surtout du point de vue de leurs propriétés optiques. Dans les paragraphes suivants, seules les phases de Magnéli et de monoxyde de titane seront décrites, puisque ce sont les matériaux rencontrés lors de cette étude.

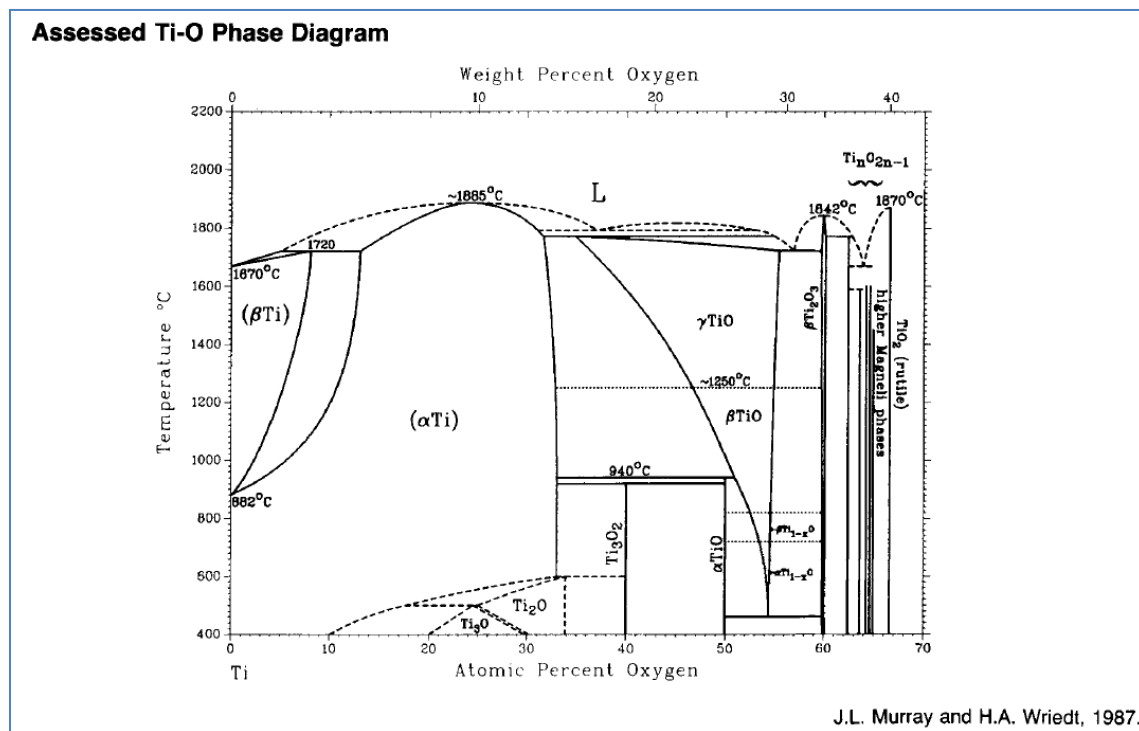


Figure 1.8 - Diagramme de phase du système Ti-O entre la composition Ti pure et TiO_2 [14].

1.3.1 Phases de Magnéli

Les phases de Magnéli ont été identifiées en tant que phases discrètes et stœchiométriques (composés définis) en 1957 par Årne Magnéli et son équipe. Elles ont pour composition Ti_nO_{2n-1} , avec $3 \leq n \leq 20$ [93]. La figure 1.9 représente leur diagramme de phase détaillé. Ces structures sont basées sur des octaèdres TiO_6 qui partagent des sommets et des arêtes en formant un dallage de rutile qui s'étend sur 2 dimensions. Dans la troisième direction, les dalles ont une largeur finie de n octaèdres TiO_6 . Elles sont bordées par une couche d'octaèdres qui partagent leurs faces avec les octaèdres de la dernière couche de la dalle précédente et de la première couche de la dalle suivante. Leur géométrie est donc de basse symétrie [94].

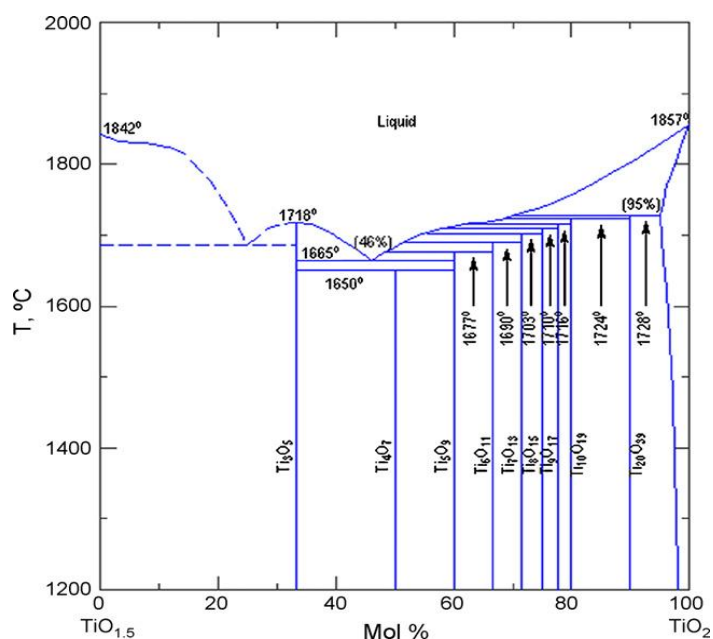


Figure 1.9 - Diagramme d'équilibre des phases de Magnéli entre Ti_2O_3 et TiO_2 [92].

Ces structures peuvent être obtenues par un mécanisme de cisaillement cristallographique de la maille de TiO_2 rutile. La plupart des techniques de synthèse des phases de Magnéli consistent en une réduction chimique ou électrochimique du TiO_2 vers un état sous-stœchiométrique, elles peuvent par exemple être synthétisées par traitement laser d'une surface de TiO_2 pour l'obtention de films [95]. La combustion de précurseurs organométalliques peut aussi conduire directement aux phases de Magnéli, et ce même sous la forme de nanoparticules [96]. La synthèse peut également se faire par évaporation de titane métallique par plasma d'arc dans une atmosphère $Ar/H_2/H_2O$ [71].

La formation de sous-oxydes de titane à la surface de titane métallique permet d'obtenir une couche adhérente, biocompatible, possédant de bonnes propriétés de résistance à la corrosion. Ces sous-oxydes trouvent donc une application pour les implants médicaux, ou les coques de navires [97]. De plus grâce à leurs propriétés optiques, ces sous-oxydes pourraient être employés comme revêtements décoratifs ou pigments pour les peintures, les plastiques ou dans des systèmes d'impression. En effet, les phases de Magnéli ont une couleur bleue [71], [95], [96]. Cela leur permettrait aussi de remplacer les pigments bleu cher et toxiques à base de cobalt [98]. La réduction de la valence du titane de 4+ dans le TiO_2 à 3+ dans le Ti_2O_3 permet aussi de diminuer l'angle de contact de l'eau sur ces surfaces [92]. Cependant les phases de Magnéli ne sont pas connues pour leur activité catalytique ou photo-induite.

1.3.2 Le monoxyde de titane

1.3.2.1 Structure cristallographique

Le monoxyde de titane de type γTiO est un matériau obtenu à haute température, selon le diagramme de phase Ti-O de Murray et Wriedt [14] et qui se présente avec une structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, n° 225) (figure 1.10). C'est une solution solide qui possède un grand domaine de stabilité, que l'on peut donc noter TiO_x , avec $0,75 \leq x \leq 1,25$ [93].

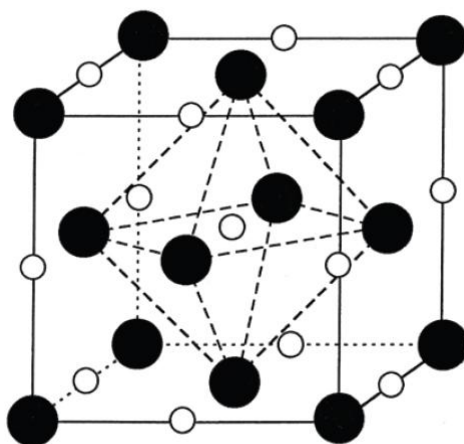


Figure 1.10 - Maille CFC du monoxyde de titane (sphères noires : ions oxygène, sphères blanches : ions titane).

Les lignes en pointillés indiquent la coordination octaédrique du cation métallique central avec ses 6 voisins [99].

Une caractéristique structurale importante de cet oxyde est que les deux sous-réseaux d'oxygène et de titane contiennent un grand nombre de lacunes distribuées de manière aléatoire. Ainsi le monoxyde de titane stoechiométrique TiO peut accommoder jusqu'à 15 %

de lacunes anioniques et cationiques [93]. En contrôlant la température et la pression, il est donc possible d'obtenir des structures stœchiométriques contenant un taux de lacunes variable de 0 à 15 %. A ce jour les propriétés de TiO_x ne sont pas bien connues. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce fait : la synthèse de TiO_x est difficile car sa composition chimique est instable dans la gamme de température de 700 à 800 K et ce, même à des pressions partielles d'oxygène contrôlées. Au-delà de 1500 K il est thermodynamiquement stable et peut être conservé après trempe à température ambiante sans limite de temps [100]. En dessous de 1500 K, selon la température et la concentration de lacunes, différentes phases dites « ordonnées » de plus basse symétrie peuvent se former. Par exemple, à environ 990 °C, les lacunes peuvent former un réseau ordonné qui donne naissance à une structure monoclinique « $\alpha\text{-TiO}$ », dont le groupe d'espace de faible symétrie est $C2/m$. Cette superstructure est nommée Ti_5O_5 puisqu'elle possède un motif TiO manquant tous les 6 motifs. Elle est cependant stable thermodynamiquement [101-103].

La concentration et l'organisation des lacunes structurales affectent les propriétés de TiO_x . De plus, les études théoriques et expérimentales donnent des résultats contradictoires concernant les propriétés électriques, optiques et magnétiques du TiO_x . Ainsi, son caractère semi-conducteur ou métallique n'est pas toujours bien clarifié.

1.3.2.2 Propriétés

Le monoxyde de titane stœchiométrique fait partie de la classe des matériaux réfractaires qui comprend un grand nombre de carbures, nitrures ou oxydes cubiques des métaux de transitions. En général, ces matériaux possèdent des propriétés qui relèvent à la fois des métaux et des matériaux avec des liaisons covalentes. Ils ont un point de fusion élevé, ils sont durs à haute température et fragiles et sont inertes chimiquement. Cependant, leurs propriétés optiques, thermiques ou électriques ressemblent plus à celles de métaux [104], [105]. Le caractère métallique lié à la bande de conduction serait dû au chevauchement des orbitales voisines $\text{Ti } 3d$ de symétrie t_{2g} le long des diagonales des faces carrées. D'un autre côté, les propriétés réfractaires sont dues aux liaisons covalentes issues de l'interaction entre les orbitales $\text{O } 2p$ et $\text{Ti } 3d$ de symétrie e_g , le long des arêtes du cube. Quelques propriétés du TiO massif sont reportées dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 - Propriétés du monoxyde de titane stœchiométrique. La résistivité est affectée par l'état d'organisation des lacunes.

Dureté Vickers	19,6 GPa	[106]
Résistivité à 300 K	54-310 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	[107], [108]
Densité	4.95-5,0 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	[108], [109]

La phase stœchiométrique de $\text{TiO}_{x=1}$, qui est probablement une forme idéale de TiO_x non stœchiométrique, a été étudiée de manière théorique [110], [111] et expérimentale, par spectroscopie de photoélectrons X et d'émission des rayons-X [112] et, en contraste avec les calculs de bandes, les mesures expérimentales ne montraient pas de gap entre les orbitales majoritairement O 2p et majoritairement Ti 3d (gap $p - d$). En 1994, Barman et Sarma ont calculé que la valeur du gap $p - d$ pour un TiO hypothétique sans défaut est environ égal à 2,0 eV. L'existence de ce gap a également été confirmée par les méthodes expérimentales de spectroscopie d'émission de rayons X et d'UV [105]. Dans tous les cas, le niveau de Fermi se trouve dans les états Ti 3d à une position où la densité d'états est élevée.

Schoen et Denker ont quant à eux étudié des systèmes plus proches de la réalité en calculant les structures de bandes de TiO_x en fonction de la concentration de lacunes dans les deux sous-réseaux avec $0,8 < x < 1,22$. Ils ont montré que (i) l'énergie de gap $p - d$ augmente avec x ; (ii) il n'y a pas d'apparition d'états électroniques liés aux lacunes, même pour une concentration de 20% ; (iii) les orbitales non-occupées Ti 3d sont modifiées en forme et en énergie lorsque x augmente [104]. Dans une approche qualitative de la description de la structure électronique de TiO_x , Goodenough en 1972 avançait l'explication que (i) deux trous sont piégés sur une lacune cationique et deux électrons sont piégés sur une lacune anionique ; (ii) la bande de conduction Ti 3d s'élargie avec une concentration de lacunes qui augmente ce qui stabilise l'énergie [113]. En 1980, Huisman et al, ont montré l'influence des lacunes sur quatre paramètres (i) un décalage des positions des bandes ; (ii) une modification de leurs largeurs ; (iii) l'apparition de nouveaux états associés aux lacunes dans le gap $p - d$ et (iv) la modification de la position du niveau de Fermi [114]. La plupart des études qui ont suivi, ont également montré l'existence de ce gap $p - d$. Et en 2003, Gusev et Valeeva ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques de TiO_x ($0,920 < x < 1,262$) par des mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique. Ils ont montré que l'augmentation de la concentration en oxygène (c'est à dire une diminution de la concentration de lacunes d'oxygène) conduit à une transition métal - semi-conducteur, avec la formation d'un faible gap entre les bandes de valence et de conduction pour des monoxides dont $x \geq 1,087$ [100].

Concernant les propriétés optiques de TiO_x , plusieurs auteurs rapportent la couleur jaune pâle ou foncé, ou jaune dorée de films [115] ou de cristaux de monoxyde de titane. Denker en 1966 a suggéré que cette couleur typique des monoxydes de titane est due à la présence d'un minimum de la réflexion spéculaire entre 325 et 335 nm (selon le taux de lacunes dans TiO_x), ce qui correspond à un seuil de plasmon dans la région jaune du visible (le plasmon étant l'ensemble des porteurs de charges non liés dans une bande partiellement remplie) [107]. Bally *et al.*, en 1998 ont élaboré des films minces de TiO_x ($0,75 \leq x \leq 1$) CFC de couleur dorée. L'origine de la couleur est expliquée de la même manière par un minimum dans la réflexion correspondant à l'énergie d'un plasmon de porteur libre écranté, d'environ 3 eV. Lorsque la concentration d'oxygène augmente (elle est mesurée par EPMA (*Electron Probe MicroAnalysis*)), la fréquence du plasmon se décale de 3 à 1,8 eV, ce qui modifie la couleur de TiO_x [106].

Mais, s'il est possible d'obtenir des monoxydes de titane à caractère semi-conducteur, quel serait donc le gap et que deviendraient les propriétés optiques de ce matériau ?

1.3.2.3 Méthodes d'obtention

Les premières méthodes de synthèse de monoxyde de titane (avec un taux de lacunes contrôlé ou non) sont les techniques d'Arc-Czochralski pour l'obtention de monocristaux, ou de fusion en four à arc pour les polycristaux [108]. Pour l'obtention de la phase TiO_x stœchiométrique « ordonnée » ou « désordonnée » (en termes de lacunes), la plupart des auteurs préconisent le frittage à haute température et sous vide ou dans une atmosphère d'argon, de TiO_2 plus Ti métallique, suivi d'une procédure de recuit et de trempe sous vide adaptée.[105], [114], [116], [117].

Le dépôt de films minces de TiO_x est réalisé par divers types de pulvérisation cathodique d'une cible de titane métallique dans une atmosphère contrôlée d'oxygène ou d'eau [106], ou à basse pression d'oxygène [118]. Des films d'oxynitrides de titane de structure CFC (voir § 1.3.2.6) peuvent également être synthétisés par pulvérisation cathodique d'une cible de titane dans une atmosphère $\text{Ar/N}_2+\text{O}_2$ [119]. Lavisse et al. ont également synthétisé des dépôts de TiO_x azotés par traitement de surfaces de titane métallique par un laser Nd : YAG dans l'air [120]. Ils peuvent également être obtenus par pulvérisation cathodique d'une cible de TiO (obtenue par frittage de $\text{Ti} + \text{TiO}_2$), sans gaz réactif, de manière à prévenir l'oxydation de TiO [121]. De manière moins conventionnelle, des dépôts bien cristallisés de TiO en couplant l'utilisation d'un plasma inductif à une cathode de pulvérisation magnétron continue [115].

Wang *et al*, en 2005, ont synthétisé des nanoparticules de monoxyde de titane par plasma d'arc, mais la phase TiO était mélangée à d'autres sous-oxydes de titane. Le couleur bleue obtenue était sans doute liée aux phases de Magnéli présentes dans la poudre [71]. Puis Veljković *et al*, en 2008 ont synthétisé par voie mécano-chimique des poudres nanocristallines. Mais bien que la phase TiO soit nanocristalline, elle ne se trouvait pas sous forme de nanoparticules bien séparées [122]. La faible surface spécifique d'une telle structure pourrait nuire aux applications nécessitant la dispersion dans un matériau composite. Plus récemment, en juillet 2010, Semaltianos *et al*, ont synthétisé des nanoparticules de TiO par ablation laser (laser Nd : YVO₄) dans l'eau d'une cible de titane. Leurs nanoparticules possèdent cependant une très large distribution en taille, mais il est intéressant de noter qu'ils ont observé un seuil d'absorption situé dans la région du visible à 600 nm (correspondant à des photons d'une énergie de 2,07 eV) [123].

1.3.2.4 Applications

Grâce à une faible résistivité ($\sim 400 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) et de bonnes propriétés de barrière contre l'interdiffusion du silicium ou de l'aluminium, le monoxyde de titane est un matériau envisagé comme conducteur électrique pour la métallisation dans des structures en couches pour la microélectronique. De plus, avec leur couleur doré et leur dureté Vickers d'environ 20 GPa, ils pourraient être employés comme revêtement décoratif ou protecteur en remplacement du nitrure de titane dont les propriétés mécaniques se dégradent en s'oxydant. Comini *et al*, ont reporté l'utilisation de tungstène recouvert de TiO pour la détection efficace de gaz et notamment de NO₂ [106], [115], [124], [125]. De plus, en fonction de la température, le TiO subit des transitions de différente nature (dans son organisation structurale et donc dans ses propriétés électriques et magnétiques), ce qui en fait un matériau de choix pour l'étude de telles transitions [100]. Enfin, terminons sur l'emploi de scories contenant du TiO ou du Ti₂O₃ pour la suppression de l'azote dans des aciers fondus. Le TiO se révèle plus efficace que le TiO₂, grâce à la haute solubilité de l'azote dans le TiO pur [126], [127]. Ainsi, il apparaît que les principales applications du TiO font appel plutôt à son « caractère » métallique plutôt que semi-conducteur. Toutefois, on peut noter que le monoxyde de titane sous forme de nanoparticules n'est pas encore employé pour une application industrielle.

1.3.2.5 Insertion d'azote

Le nitrure de titane TiN est bien connu pour ses propriétés de métal réfractaire dur grâce à la combinaison de plusieurs propriétés [128], [129] : (i) une dureté très élevée, proche de celle

du diamant et un point de fusion élevé ; (ii) c'est un matériau peu fragile, de haute conductivité thermique et électrique, plus élevée que celle du titane métallique, [130], [131] ; (iii) enfin il possède une structure ionique de type NaCl, tout comme le monoxyde de titane. Une telle combinaison inhabituelle de propriétés covalentes, métalliques et ioniques en fait un bon candidat pour des applications dans de nombreux domaines comme la microélectronique [132], les revêtements résistants [133], les implants biocompatibles [134], et comme capteur et catalyseur potentiel [135]. D'un autre côté, on retrouve le dioxyde de titane, semi-conducteur, stable, avec ses propriétés photocatalytiques. Un certain nombre de phases intermédiaires de composition générale TiO_xN_y appelé « oxynitrures de titane » se trouvent à mi-chemin entre TiN et TiO_2 . Les propriétés des oxynitrures seront similaires à celles du nitrure ou de l'oxyde lorsque leurs compositions seront proches de celles des systèmes purs, et seront susceptibles de varier progressivement lorsque la composition prendra des valeurs intermédiaires. Cependant, concernant ces matériaux un certain nombre de questions se posent : les oxynitrures sont-ils des phases stables ? Quelles sont leurs structures ? Leurs propriétés sont-elles le résultat de la combinaison de celles des solides purs ? Est-il possible de contrôler ces propriétés en fonction de la composition de TiO_xN_y [136] ?

En 1980, B. Granier et son équipe [127] ont déterminé le diagramme de phase ternaire Ti-O-N à 1650 °C. La coupe isotherme du diagramme après trempe est présentée en figure 1.11. On remarque en particulier le vaste domaine de solution solide C entre TiO et TiN qui correspond à une phase cubique à faces centrées type NaCl. Il est donc possible d'obtenir à haute température des oxynitrures de titane TiO_xN_y , qui ont la même structure que le TiO ou le TiN, avec un large domaine de stabilité. Selon le rapport $\frac{y}{y+x}$, le paramètre de maille va varier et se rapprocher de celui de TiO pour un rapport faible ou de TiN pour un rapport élevé. Enfin, ces composés présentent eux-aussi des taux de lacunes anioniques (sur leur sous réseau d'oxygène) et cationique importants.

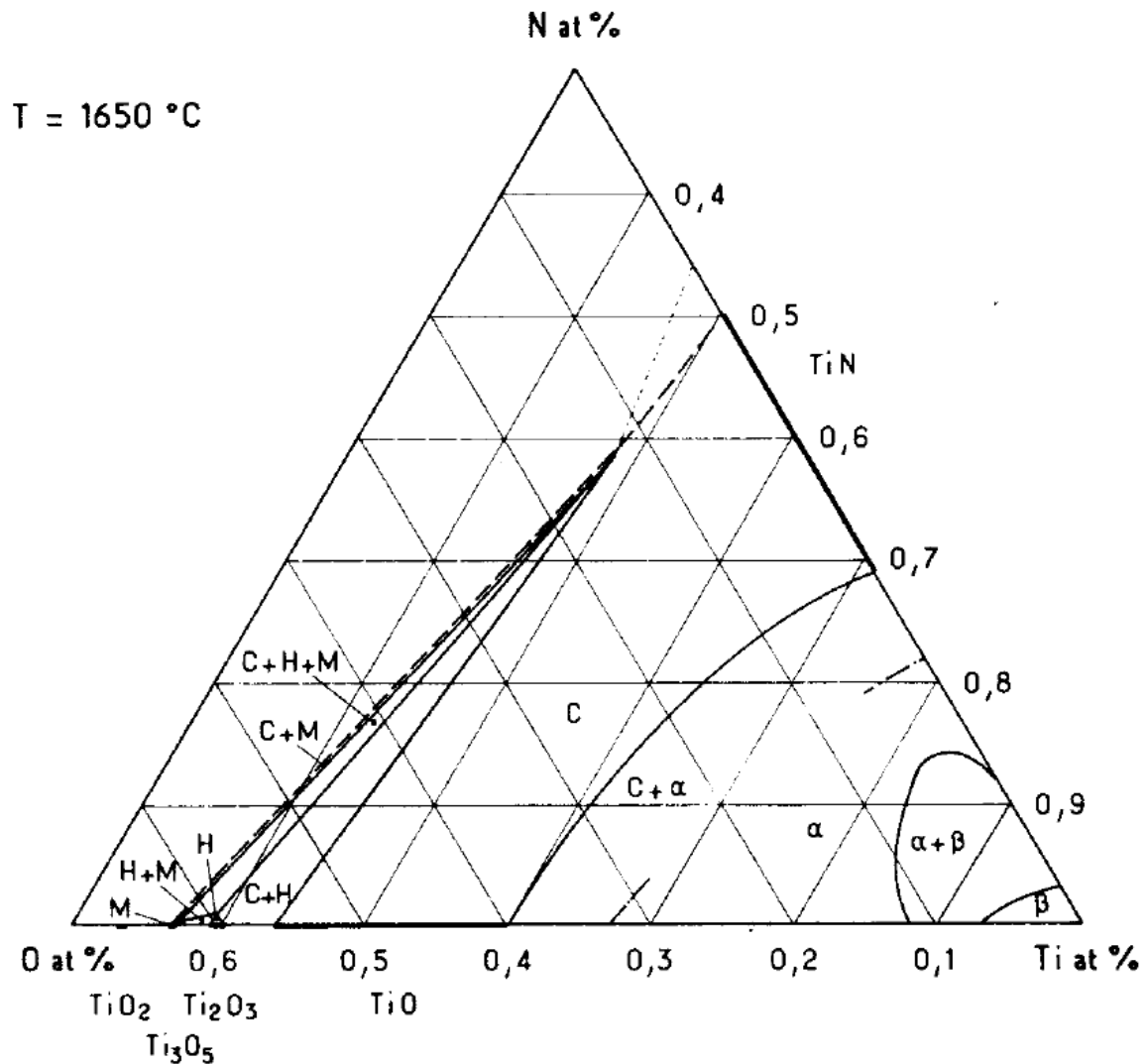


Figure 1.11 - Coupe isotherme à 1650 °C du diagramme de phase ternaire Ti-O-N [127].

La synthèse d'oxynitrures de titane à partir de TiN est délicate, puisque son oxydation totale en TiO₂ est très rapide [137]. D'un autre côté, l'implantation d'azote dans le TiO₂ conduit à des reconstructions de surface, et seul un faible pourcentage d'azote est finalement incorporé [138].

De ce fait, la synthèse d'oxynitrures de titane à partir du monoxyde de titane devrait être plus aisée, puisque le TiO possède l'avantage de présenter la même structure type NaCl que le TiN. Ainsi des phases TiO_{1-x}N_x de structure NaCl, sous forme films minces peuvent être obtenues [136], [139]. De tels films d'oxynitrures possèdent de nouvelles propriétés intéressantes, qui peuvent être contrôlées afin de les utiliser pour des applications industrielles. Des transitions graduelles avec la composition TiO_xN_y dans la conductivité, la dureté, le module d'Young et la couleur (d'un jaune rosé à un jaune doré foncé) ont été

observées [119], [140], [141]. Contrairement au nitrure de titane pur, les nanocristaux d'oxynitrures de titane de structure NaCl ($\text{TiN}_{0.91}\text{O}_{0.09}$) avec des tailles de 15 à 35 nm ont montré des raies d'émission dans l'UV à température ambiante en spectroscopie de photoluminescence [142]. Enfin, Graciani *et al.* ont calculé les densités d'états pour des oxynitrures $\text{TiN}_{1-x}\text{O}_x$ ($0 < x < 1$) et ont montré que le caractère ionique de la structure augmente quand la concentration d'oxygène augmente, ainsi que le gap entre les orbitales O/N 2p et Ti 3d [136].

Chapitre 2



Technique de synthèse des nanoparticules et méthodes de caractérisation

Plan du chapitre

2.1 La synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane

2.1.1 La pyrolyse Laser

2.1.2 Paramètres de synthèse.

2.1.3 Les réactifs pour la synthèse d'oxydes de titane

2.2 Caractérisations

2.2.1 Traitements thermiques.

2.2.2 Diffraction des rayons X sur poudres (DRX)

2.2.3 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

2.2.4 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

2.2.5 Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS)

2.2.6 Microscopie électronique en Transmission (MET)

2.2.7 Microscopie électronique en transmission à balayage / Imagerie annulaire en champ sombre / Spectroscopie de perte d'énergie électronique (STEM-ADF-EELS)

2.2.8 Analyses Chimiques

2.2.9 Mesure de la surface spécifique et calcul de la taille équivalente

Cette partie présente les protocoles expérimentaux utilisés lors de ce travail. Dans un premier temps, la synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser sera décrite ainsi que les paramètres influant sur les caractéristiques des particules formées. Les différents réactifs employés pour modifier les compositions chimiques et la structure des nanopoudres seront également présentés. Enfin, les méthodes et techniques de caractérisation seront décrites ainsi que les principales données qu'elles permettent d'obtenir sur la structure ou les propriétés des nanoparticules synthétisées.

Les protocoles expérimentaux concernant l'application au photovoltaïque seront quant à eux décrits directement dans le chapitre 5 traitant de ces résultats.

2.1 La synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane

2.1.1 La pyrolyse Laser

Historique

La pyrolyse laser, aussi appelée Laser Chemical Vapor Pyrolysis (LaCVP) est un procédé de synthèse de particules en phase gaz introduit pour la première fois au MIT par W. R. Canon et son équipe en 1981 [143] pour la synthèse de céramiques non oxydes nanométriques à base de silicium (Si, SiC, Si₃N₄). Elle a ensuite été introduite en France, au CEA de Saclay en 1987 par M. Cauchetier [144]. Cette technique permet de synthétiser un grand nombre de nanoparticules, possédant des caractéristiques physiques, chimiques et cristallographiques bien contrôlées. Actuellement, cette technique est employée par exemple pour la synthèse de nanoparticules de carbures, de nitrures, d'oxydes ou de sulfures de métaux de transitions (Ti, Mo, Zr, Fe, Y) [145-148], ainsi que de métalloïdes (Si) ou de métaux pauvres (Sn) [149] à l'échelle d'un laboratoire ou industrielles [150]. Elle permet également la synthèse d'éléments purs sous forme de nanoparticules (C, Si) [151].

Les premières synthèses de nanoparticules de TiO₂ anatase par pyrolyse laser datent quant à elles de 1987 [65]. Le précurseur de TiO₂ était dès lors un alcoxyde de titane introduit en phase vapeur et la synthèse avait lieu en flux ou en statique (c'est-à-dire qu'une certaine quantité de précurseur était introduite dans la chambre de réaction). En 1990, Curcio *et al.* introduisent l'emploi d'un gaz sensibilisateur et montre l'efficacité de cette technique dans le cas de la synthèse d'oxydes de titane en produisant des nanoparticules de taille contrôlée (de 6 à 20 nm) et des taux de production de 10 à 25 g/h [152]. Plus récemment, Alexandrescu *et al.* ont proposé la l'emploi du tétrachlorure de titane comme précurseur, avec comme avantage l'absence de chaînes carbonées [153]. Enfin, par sa flexibilité, cette technique a permis la synthèse d'oxydes de titane modifiés.

Principe

Cette technique repose sur l'interaction entre le faisceau d'un laser à CO₂ et un précurseur à l'état liquide ou gaz. Ce dernier doit absorber la radiation IR à 10,6 µm du laser CO₂, qui est employé comme source de chaleur. Les caractéristiques spatiales et temporelles du faisceau sont de plus sont ajustables. La densité de photons étant très importante dans la zone d'interaction, chaque molécule du précurseur peut en absorber un grand nombre. Elle subit alors une excitation dans ses niveaux ro-vibrationnels. L'énergie apportée par les photons IR

n'est pas suffisante pour obtenir la dissociation du précurseur, celle-ci se produit en fait grâce à l'agitation thermique très élevée du milieu et par transfert thermique lors des nombreuses collisions moléculaires [154]. On peut alors observer l'apparition d'une flamme de pyrolyse (figure 2.1), qui correspond à l'émission thermique des particules en formation et dans certains cas à l'émission de radicaux issus de la décomposition du précurseur ou de réactions de combustion si un oxydant est introduit dans le flux de précurseur.

La formation des particules a lieu en quatre étapes, sur un temps très court, communes aux différentes synthèses en voie gaz : (1) l'évaporation/la décomposition du précurseur ; (2) la germination, à partir de la coagulation des produits de la décomposition du précurseur ; (3) la croissance par coalescence et frittage ; et (4) l'aggrégation des particules (qui conduit à la formation d'agglomérats liés par des liaisons chimiques) et l'agglomération (qui conduit à la formation d'agglomérats liés par des liaisons physiques) [64]. Dans le cas de la pyrolyse, ce processus donne lieu à la formation de chaînettes de nanoparticules individuelles. Lorsque les particules sortent de la zone de réaction, c'est-à-dire lorsque la température du milieu devient insuffisante, leur croissance s'arrête. C'est ce temps de résidence très court dans la zone réactionnelle qui donne lieu à la formation de particules de taille nanométrique.



Figure 2.1 - Exemple de flamme de pyrolyse. Sa forme, sa couleur et son intensité dépendent des précurseurs utilisés, de leur flux, de la pression dans la zone de réaction et de la densité de puissance du laser.

Dispositif

La figure 2.2 présente une photo et un schéma du dispositif expérimental utilisé.

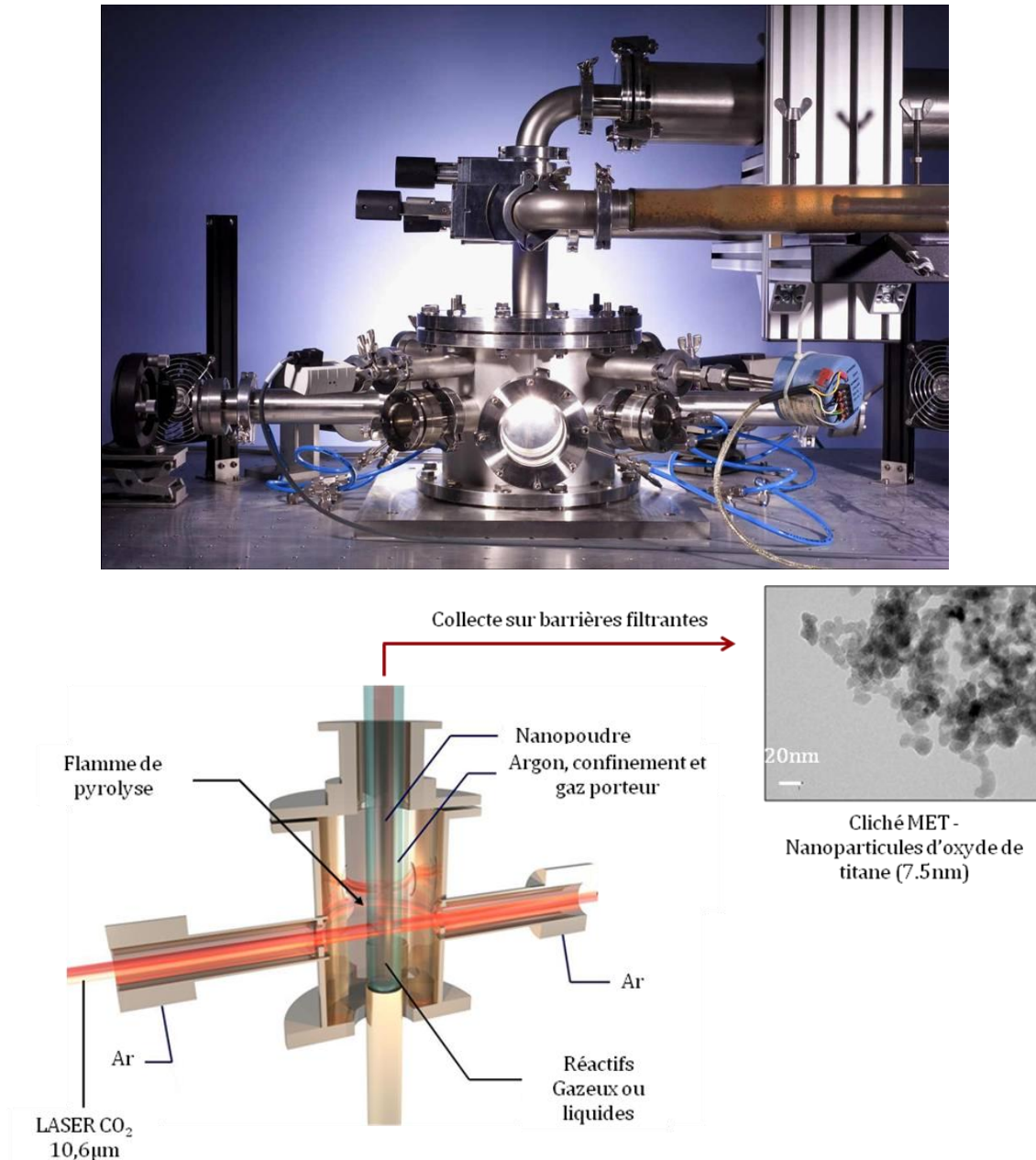


Figure 2.2 - Photo et schéma du réacteur de pyrolyse laser, cliché MET de nanoparticules d'oxydes de titane typiques obtenues par cette technique.

Le précurseur gazeux ou liquide est entraîné vers le bas du réacteur par un flux de gaz neutre (He, Ar, ou N₂) dans une buse dont la forme peut être choisie qui débouche sous le faisceau laser. La buse se trouve elle-même dans une cheminée concentrique dans laquelle passe un flux d'argon qui confine la réaction et l'isole des parois du réacteur (voir figure 2.3). Le faisceau laser pénètre par une fenêtre en KCl (transparente à la longueur d'onde du laser), refroidie par un circuit d'eau, un ventilateur et un balayage d'argon, située à l'une des extrémités du réacteur. Il croise le flux de réactifs de manière orthogonale dans le réacteur. Le faisceau laser peut être focalisé par une lentille cylindrique ou sphérique placée sur son

chemin optique. Sa distance à la sortie de la buse d'injection des précurseurs peut être ajustée. La pression à l'intérieur du réacteur est également régulée. Les nanoparticules sont ensuite entraînées par le pompage vers des barrières filtrantes, où elles peuvent être collectées en voie sèche. Le faisceau laser ressort du réacteur par une fenêtre, identique à celle d'entrée et située à son opposé. Il est finalement stoppé par un mesureur de puissance de type calorimètre, refroidi par un circuit d'eau. Le mesureur de puissance nous permet également d'obtenir la puissance du faisceau laser dans le milieu réactionnel, avant et au cours de la réaction et d'en déduire la puissance absorbée pendant la réaction. Cette technique permet d'obtenir des nanoparticules petites (3-35 nm), de morphologie contrôlée, avec une distribution en taille étroite (10 à 15% autour de la moyenne) et une cristallographie contrôlée.

2.1.2 Paramètres de synthèse.

Plusieurs paramètres sont contrôlés lors de la synthèse par pyrolyse laser. Leurs modifications agissant sur les dimensions spatiale, temporelle ou thermodynamique de la réaction, cela permet de modifier les conditions de nucléation et de croissance des particules et donc leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés. Dans le cadre de cette thèse, les principales caractéristiques que j'ai cherché à bien maîtriser sont la composition chimique et la structure cristallographique.

La pression dans la zone de réaction

La pression dans l'enceinte de réaction est régulée par un système d'électrovanne et de deux pompes placées derrière les collecteurs de poudres ; une pompe à palettes (Alcatel - Adixen série PASCAL 2010 C2) qui permet de faire un vide primaire dans le réacteur avant de le remplir de gaz inerte et une pompe à vide et suppresseurs secs à becs (Bush - modèle Mink MM 1104 BV, 50 Hz) qui permet de réguler la pression autour de la pression atmosphérique. Pour les expériences reportées dans ce manuscrit, la pression sera régulée autour de 740 Torr. Le temps de séjour dans la zone de réaction ainsi que le taux de collision entre les molécules de précurseur et entre leurs produits de décomposition peuvent être influencés par la pression.

La température dans la zone de réaction

La température dans la zone de réaction sera contrôlée par deux paramètres : la densité de puissance imposée par le laser et la dilution des réactifs.

Le laser utilisé est un laser CO₂ TRUMPF TLF2400 de puissance maximale 2400 W. Il peut fonctionner en mode continu ou en mode pulsé. La fréquence utilisée pour les expériences

reportées ici est de 20 kHz. Le faisceau a un diamètre de 15 mm (surface de 176 mm²) en sortie de cavité, ce qui équivaut à une densité de puissance de 13,64 W.mm⁻² à puissance maximale. Il est ensuite aligné avec l'axe des hublots entrée/sortie du réacteur grâce à trois miroirs refroidis par une circulation d'eau. Une lentille en ZnSe peut ensuite être placée sur le chemin optique du laser afin de le focaliser « ponctuellement » (lentille sphérique) ou « verticalement » (lentille cylindrique, tâche focale allongée horizontalement). La forme du faisceau peut donc être modifiée ce qui entraîne un changement de la densité de puissance obtenue au niveau de la zone d'interaction entre le faisceau et le précurseur et donc de la température dans la zone de réaction ; mais également une différence de recouvrement avec le flux de réactifs, qui dépend aussi de la géométrie de la buse d'injection.

Les précurseurs peuvent être dilués dans un flux de gaz inerte (He, Ar, ou N₂ dans certaines conditions). Si la quantité des précurseurs est maintenue constante, le flux total va augmenter ce qui va conduire à une diminution de la température de réaction. Si le flux global est maintenu constant, la pression partielle des molécules de précurseurs va diminuer et donc la fréquence de collision entre les molécules issues de leur décomposition également. Finalement, l'énergie absorbée va diminuer puisque le milieu est appauvri en espèces absorbantes, ce qui va conduire à une diminution de la température de la réaction. Dans le même temps, la vitesse de refroidissement peut être augmentée ce qui permet de limiter la coagulation des germes primaires. Globalement, ce sont donc les phénomènes de croissance par coalescence qui vont être limités.

La durée de la réaction

La durée de la réaction va être contrôlée par deux facteurs : la géométrie de la zone d'interaction et la vitesse de passage des précurseurs, dans cette zone.

La zone de réaction dépend à la fois de la géométrie du faisceau laser (déterminé par sa focalisation) et de la forme de la buse d'injection. Elle est schématisée en figure 2.3.

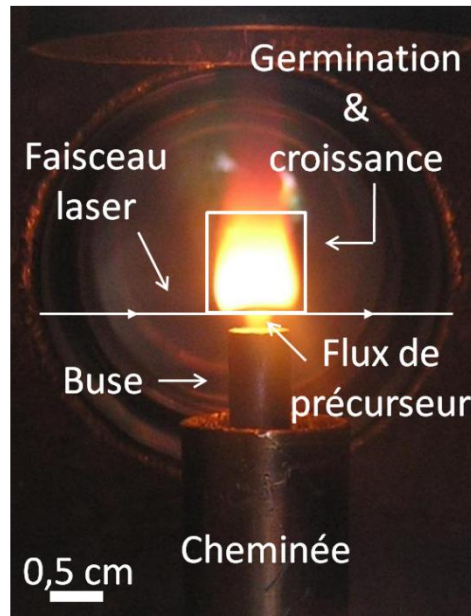


Figure 2.3 - Schéma de la zone d'interaction entre les précurseurs et le faisceau laser.

La vitesse de passage des précurseurs est quant à elle déterminée par le débit de gaz porteur. Cependant, la durée de réaction ne correspondra pas strictement à longueur de la zone de réaction divisée par la vitesse de passage des réactifs pour les deux raisons suivantes. D'une part, la zone de réaction pourra s'étendre au delà de la zone définie par l'intersection du flux de précurseur en sortie de buse et du faisceau laser puisque les particules en sortie de la zone d'interaction avec le laser vont subir un gradient de température décroissant. D'autre part, une étude de simulation aérodynamique dans le cas d'un précurseur de silicium (le silane SiH_4) porté par un flux d'hélium a montré que l'écoulement des flux est complexe et qu'une recirculation du précurseur dans la zone de réaction est possible. De plus le flux de précurseur n'est pas véritablement laminaire et un gradient de vitesse de circulation peut s'établir dans la zone, lui-même influencé par la température de la flamme de pyrolyse. Du fait de cette complexité, lors de cette étude, le temps de réaction (ou temps de résidence) ne sera pas quantifié, mais les différentes expériences seront comparées de manière qualitative.

Pour les nanoparticules étudiées dans les chapitres suivants, le laser ne sera pas focalisé pour maximiser le recouvrement avec le flux de précurseurs ; ou focalisé dans un plan horizontal perpendiculaire au flux de précurseurs avec une lentille cylindrique de distance focale 500 mm pour augmenter la densité de puissance. Cependant dans ce dernier cas, la lentille sera en général placée à 550 mm du milieu de la buse (elle est donc défocalisée de +50 mm) afin d'augmenter légèrement la taille de la zone d'interaction et donc le temps de résidence par

rapport à la position focale. En défocalisant, la surface irradiée est de 28,5 mm², à comparer à une surface de 23,6 mm² en position focale. Dans tout les cas et afin d'obtenir un bon compromis entre vitesse de passage sous faisceau et recouvrement laser/précurseur, la buse d'injection sera sphérique avec un diamètre interne de 6 mm. La distance entre le haut de la buse et le bas de la tâche laser sera ajustée selon la focalisation à 5 ± 1 mm.

La nature des précurseurs

Le choix du précurseur ainsi que l'ajout d'autres réactifs et leurs débits vont modifier la composition chimique des nanoparticules. Il est important de contrôler les réactifs pour le dopage, la réduction ou l'oxydation in situ des nanoparticules. Ces paramètres seront détaillés dans les sections suivantes. L'état physique des précurseurs (gaz ou liquide) ainsi que leur température vont également entrer en jeu. Il est possible que dans le cas d'un précurseur liquide à température ambiante, une partie de l'énergie absorbée par les molécules du précurseur soit employée dans un premier temps à la vaporisation du précurseur et ne soit donc pas disponible pour la dissociation des molécules.

Avantages et inconvénients

Le dispositif de pyrolyse laser permet une production élevée et en continu de nanoparticules qui possèdent des caractéristiques modulables. De plus ce procédé garantit une haute pureté grâce à l'absence de contact avec l'enceinte de réaction (la réaction étant isolée des parois du réacteur par un flux de gaz neutre). Le rendement peut également être élevé (pour la synthèse de dioxyde de titane, le rendement de conversion chimique peut atteindre 70 %) mais cela dépend du précurseur, de sa dilution et des produits formés. De plus le choix du précurseur est important, puisqu'il doit absorber la radiation du laser CO₂ pour que ses niveaux vibrationnels entrent en résonance avec elle. A défaut, un gaz sensibilisateur peut être ajouté afin de permettre l'absorption du laser et la décomposition du précurseur par transfert de l'énergie de collision. Enfin le grand nombre de paramètres pouvant être modulés permet la souplesse du procédé, mais les effets des différents paramètres de synthèse peuvent être imbriqués ce qui rend parfois leurs influences spécifiques difficiles à décorrélérer.

2.1.3 Les réactifs pour la synthèse d'oxydes de titane

Le précurseur d'oxydes de titane

Pour la synthèse d'oxydes de titane, le précurseur employé est un alcoxyde de titane, le Tétraisopropoxyde de Titane (TTIP) de formule brute $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ et dont la formule topologique est donnée en figure 2.4. Le TTIP est préféré aux autres alcoxydes de titane en raison de sa faible viscosité à température ambiante. En effet, si le liquide est trop visqueux, son aérolisation sera plus difficile et le débit de précurseur sera donc plus faible. Quelques propriétés du TTIP sont reportées dans le tableau 2-1. Cependant, le TTIP est fortement hydrolysable et conduit à la formation de polymères de TiO_2 . Il doit donc être manipulé dans une boîte à gants.

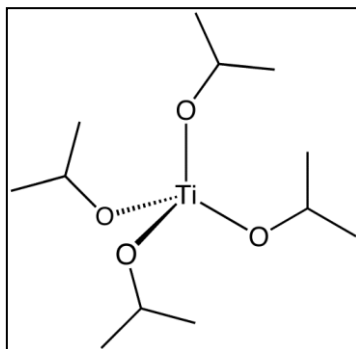


Figure 2.4 - Structure du TTIP.

Tableau 2-1 - Quelques propriétés du TTIP.

Température de fusion /°C	14 - 17
Température d'ébullition /°C	232
Viscosité à 25 °C /cP	2,11
Masse molaire /g.mol⁻¹	284,22
Masse volumique /g.ml⁻¹ à 20 °C	0,96
Indice de réfraction n_D à 20 °C	1,464

Le spectre infrarouge du TTIP en figure 2.5 montre que celui-ci absorbe légèrement la longueur d'onde du laser CO_2 à 10,6 μm (soit un nombre d'onde de 943,4 cm^{-1}). Cette faible absorption peut être compensée, soit par une augmentation de la densité de puissance laser, soit par l'ajout d'un gaz sensibilisateur qui absorbera bien cette longueur d'onde.

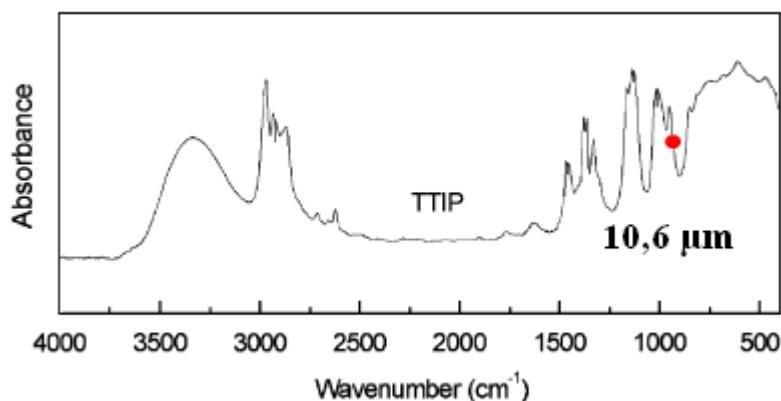


Figure 2.5 - Spectre infrarouge du TTIP selon [155]. Le point indique la position de la raie du CO₂ à 10,6 μm.

L'injection des réactifs

Le TTIP étant liquide à température ambiante et pression atmosphérique, deux voies d'introduction dans le réacteur sont possibles : liquide, sous forme de fines gouttelettes, ou sous forme de vapeur.

- Introduction en voie liquide : le générateur d'aérosol.

La première voie d'introduction du TTIP est sous forme de fines gouttelettes, grâce à un générateur d'aérosol schématisé en figure 2.6 : le pyrosol. Il est composé d'une chambre de nébulisation (une enceinte de verre contenant le précurseur liquide thermostaté par une circulation d'eau, pour conserver une viscosité identique pendant toute l'expérience) et d'une pastille céramique piézoélectrique à sa base, alimentée par un générateur de fréquence et de puissance ajustables. Les ultrasons formés traversent le liquide et conduisent à la formation d'un brouillard de fines gouttelettes par cisaillement de la surface du liquide. La taille des gouttelettes obtenues est de l'ordre de 10 μm. L'aérosol ainsi formé est entraîné vers le réacteur à l'aide d'un gaz d'entraînement (ou gaz porteur) dont l'entrée se situe au dessus de la chambre de nébulisation. D'autres gaz réactifs peuvent également être introduits par cette entrée, ou par une entrée située en bas du réacteur, à la jonction entre la sortie du pyrosol et la buse. La quantité entraînée dépendra donc essentiellement de la puissance appliquée à la pastille piézoélectrique, mais surtout du débit et de la nature du gaz porteur. Le débit de précurseur et de gaz porteur ne pourront donc pas être indépendant. Il dépend également de la qualité de la céramique piézoélectrique. En effet, l'état de la céramique influence la nébulisation du précurseur et donc la quantité de TTIP entraînée. Cette valeur moyennée sur le temps total de synthèse est accessible par différence, par mesure de la masse de TTIP dans

le pyrosol avant et après l'expérience. Pour augmenter le volume de TTIP entraîné, le liquide pourra être chauffé à 40 °C, afin de diminuer sa viscosité. Finalement, lorsque le pyrosol est utilisé comme système d'introduction, le précurseur se trouve toujours à l'état liquide quand il arrive dans la zone d'interaction avec le laser.

Le TTIP réagissant fortement avec l'humidité de l'air, le pyrosol est tout d'abord relié au réacteur et rempli lui aussi avec le gaz inerte d'entraînement, puis avec le TTIP par un système de remplissage/vidange, qui permet également de remettre le TTIP à niveau. En effet, la quantité de liquide entraîné est également influencée par le niveau de liquide dans la chambre de nébulisation.

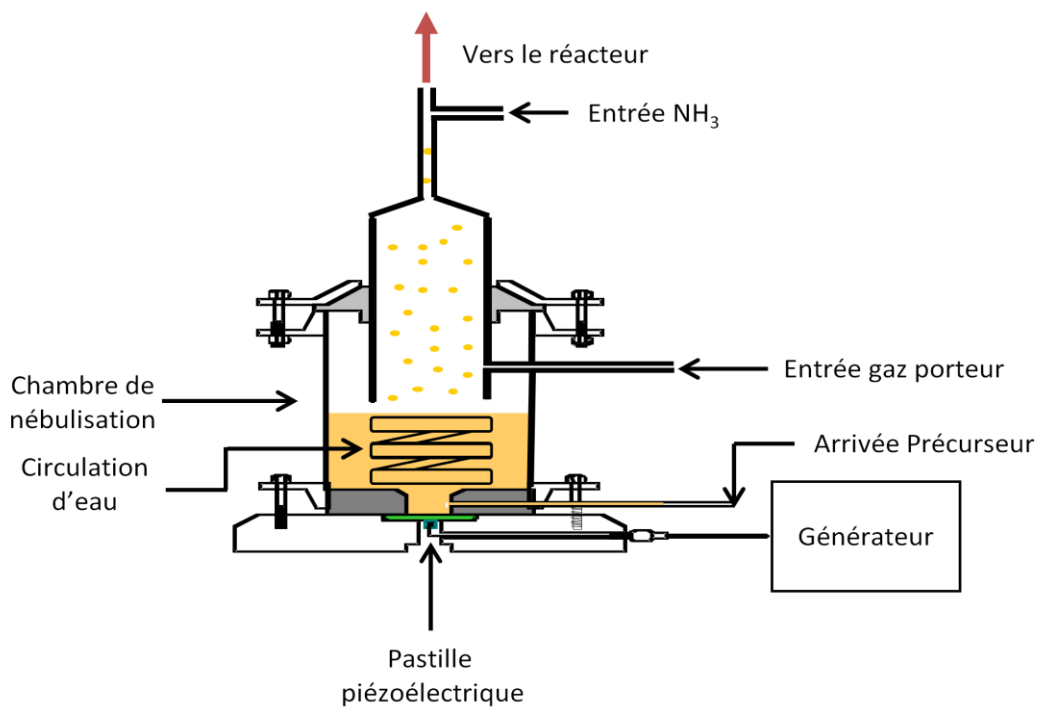


Figure 2.6 - Schéma du système d'injection en voie liquide : le pyrosol.

- Introduction en voie gaz : système d'évaporation.

La deuxième voie d'introduction des précurseurs est sous forme de vapeur par évaporation du TTIP dans un évaporateur, le CEM. Cette voie permet de disposer de toute la puissance laser pour la dissociation des précurseurs sans passer par l'étape d'évaporation.

Le schéma du CEM est présenté en figure 2.7. Ce système d'évaporation mis en place au laboratoire, consiste à l'injection, contrôlée par des débitmètres liquide et gaz, de TTIP initialement à l'état liquide et de gaz d'entraînement dans un évaporateur composé d'un serpentin entouré d'une résistance chauffante. Le TTIP évaporé est ensuite injecté dans le réacteur par le gaz d'entraînement via la buse d'injection reliée par un long cordon chauffant

au bas de l'évaporateur. Ce système permet un débit de précurseur élevé (jusqu'à 500g.h^{-1}) et en continu, ainsi qu'un contrôle indépendant de la quantité de matière apportée (débit de précurseur) et du temps de résidence sous le faisceau LASER (débit de gaz d'entraînement). Cependant, le long trajet subi par le TTIP en sortie de l'évaporateur contribue à des inhomogénéités de température et donc du débit de TTIP et finalement à un contrôle difficile de la reproductibilité des expériences.

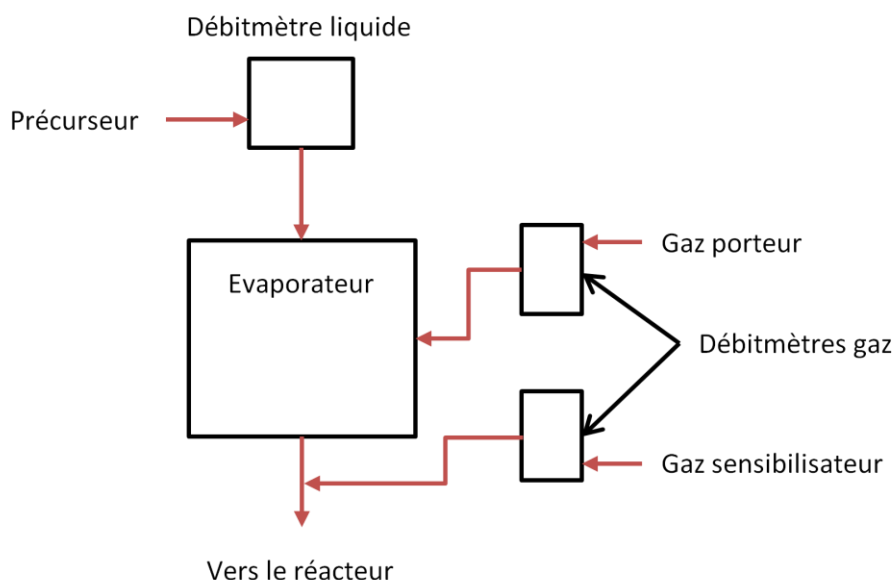


Figure 2.7 - Schéma du système d'évaporation CEM

Gaz sensibilisateur : L'éthylène C_2H_4

Etant donné la faible absorption de la longueur d'onde du laser par le TTIP, un gaz sensibilisateur peut être mélangé au flux de gaz porteur pour absorber la radiation à $10,6\ \mu\text{m}$ et transférer l'énergie reçue à tout le milieu réactionnel. L'éthylène possède en effet une large bande d'absorption centrée sur $950\ \text{cm}^{-1}$ (figure 2.8). Pour un mélange adéquat avec le gaz porteur et le TTIP, l'éthylène sera introduit au niveau de l'entrée du gaz porteur (figure 2.6, et 2.7) notamment lorsqu'on désire augmenter la température de la réaction. Cependant, en fonction des conditions de synthèse, l'éthylène peut également être décomposé totalement (on a alors une pollution des produits de réaction par du carbone libre) ou partiellement (on peut dans certains cas se trouver confronté à la formation d'espèces poly aromatiques hydrogénées ou de suies menant au colmatage rapide des filtres de collecte). L'utilisation d'un gaz sensibilisateur requiert donc un contrôle précis des conditions de réaction.

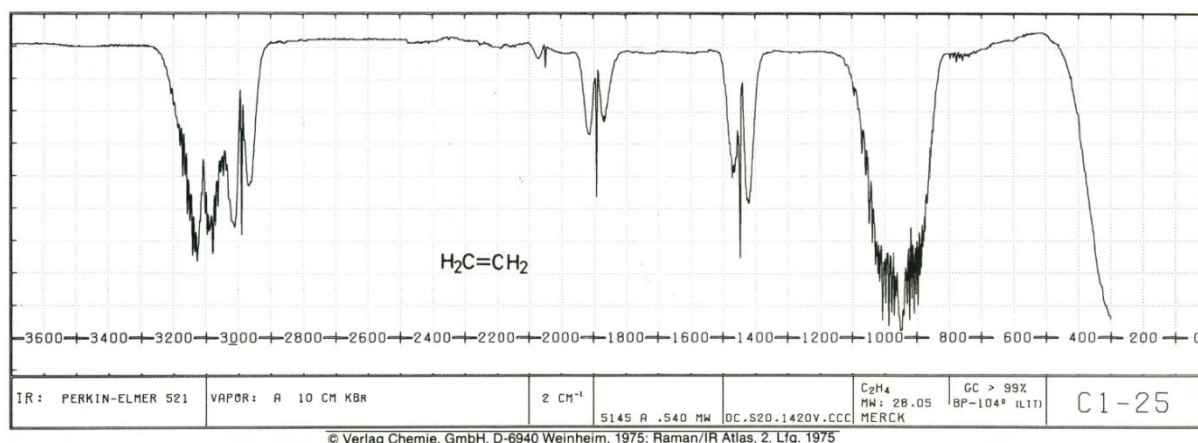


Figure 2.8 - Spectre FTIR de l'éthylène.

Incorporation d'azote : L'ammoniac NH₃

L'ajout d'ammoniac lors de la synthèse est nécessaire à l'incorporation d'azote dans les nanoparticules d'oxydes de titane. L'ammoniac possède une bande d'absorption à 950 cm⁻¹ [156], il peut donc absorber la radiation du laser et agir comme un gaz sensibilisateur. Cependant, lors des synthèses, il est apparu que l'ammoniac réagit avec le TTIP pour former un liquide très visqueux, qui bouche les canalisations du montage d'injection des précurseurs. Il ne sera donc pas introduit sur l'entrée du gaz porteur, mais juste avant l'injection dans le réacteur (figure 2.6 et 2.7) pour que le mélange avec le TTIP se fasse peu de temps avant le passage dans le faisceau laser. Selon l'effet d'incorporation d'azote voulu, un flux donné d'ammoniac pourra donc être ajouté pendant la synthèse [157]. De plus, l'ammoniac pourra se décomposer sous le faisceau en formant des radicaux de l'azote et/ou de l'hydrogène, qui peuvent avoir un effet réducteur sur les particules en formation.

Gaz réducteur : Ammoniac NH₃.

Dans le but d'obtenir des phases plus réduites d'oxydes de titane, l'ammoniac a été employé comme réducteur. Comme vu dans le paragraphe précédent, il absorbe bien la longueur d'onde du laser et peut se décomposer sous faisceau. On peut donc s'attendre à un double effet : réduction grâce aux radicaux formés puis incorporation d'azote.

Présence de carbone

Lors de son interaction avec le faisceau laser, la molécule de TTIP va se décomposer pour donner lieu à la formation des nanoparticules d'oxydes de titane. Mais selon les conditions de synthèse, la décomposition peut être partielle, ou totale. Le TTIP étant constitué à 50,7 %

massique de carbone (26,7 % atomique), une partie des chaînes carbonées peut se décomposer et le carbone résultant peut donc se retrouver dans les nanopoudres. En général, plus la densité de puissance sera élevée et/ou /ou plus le temps de résidence sera long, plus la teneur en carbone dans les poudres sera importante. De plus, si l'éthylène est présent comme gaz sensibilisateur, on peut observer une décomposition partielle de la molécule d'éthylène lors de son interaction avec le laser, ce qui aboutit à une quantité de carbone supplémentaire dans les nanopoudres. Les premières observations au microscope électronique en transmission (MET) montrent en effet que dans certains cas les particules sont enrobées d'une coque de carbone, qui correspond à la zone plus claire autour des nanoparticules sur la figure 2.9. Ce carbone est à priori sous forme amorphe, turbostratique ou d'hydrocarbures. Sa nature sera détaillée dans les chapitres 3 et 4.

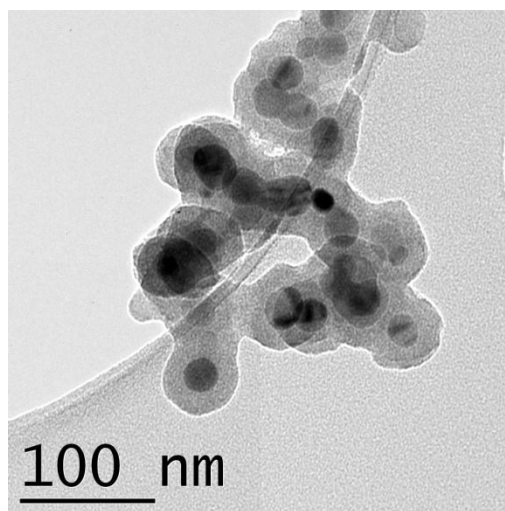


Figure 2.9 - Exemple de cliché MET de la poudre brute de synthèse, OCTi238, avec sa coque de carbone.

2.2 Caractérisations

La structure, les propriétés optiques et électroniques d'un matériau sont intimement liées. Les nanopoudres synthétisées ont donc été systématiquement caractérisées après leur élaboration et après leurs éventuels traitements thermiques. L'étude de ces caractéristiques permettra en effet d'optimiser leur élaboration en fonction des propriétés optiques recherchées.

2.2.1 Traitements thermiques.

Différents traitements thermiques, selon les oxydes synthétisés, nous permettent d'obtenir des informations sur la stabilité de la structure. De plus dans certains cas, le carbone présent dans les poudres, suite à la décomposition des réactifs, pourra être supprimé par un traitement thermique adéquat.

Pour cela, les poudres sont introduites dans un creuset d'alumine dans un four tubulaire Pyrox alimenté par un flux de gaz (argon ou air synthétique) et refroidi par une circulation d'eau. Elles subissent alors traitement thermique qui consiste en une chauffe du four sous un flux d'air synthétique à une vitesse de 5 °C/min jusqu'à la température désirée, puis un palier variable à cette température et enfin un refroidissement jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 20 °C/min.

Une nomenclature spécifique sera donc adoptée afin de préciser la nature du traitement thermique. Le nom des poudres recuites se verra ajouté le suffixe -Rx-y ; x représentant la durée du palier de température en heures et y la température du palier en °C. Ainsi la poudre OCTi01 recuite à 400 °C pendant 3 h sous air synthétique sera nommée : OCTi01R3-400.

2.2.2 Diffraction des rayons X sur poudres (DRX)

La première caractérisation effectuée après la synthèse est par diffraction des rayons X. Elle nous permet d'identifier les structures des phases cristallisées de nos poudres et d'observer d'éventuels changements de structure lors des traitements thermiques. Les paramètres de maille des cristaux formés pourront également être déterminés, ainsi qu'une estimation de leurs tailles.

Le diffractomètre utilisé est un Siemens D5000 en géométrie de Bragg-Brentano, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda(K\alpha_1) = 0,154$ nm, $\lambda(K\alpha_2) = 0,1544$ nm) (CEA/INSTN). Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante pour un angle d'incidence 2θ variant de 20 à 80 °, avec un temps de mesure de 10 s et un pas de 0,02 (2 θ °).

Les phases en présence sont déterminées grâce à la base de données ICDD Powder diffraction file PDF2. Les fiches employées sont données en annexe I.

La position 2θ des pics repérés par leurs indices de Miller hkl sur le diffractogramme permet de calculer les distances interplanaires d_{hkl} des familles de plans (hkl) grâce à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda,$$

où n représente l'indice de la réflexion. Les paramètres de maille a, b, c , et α, β, γ , de la phase observée peuvent alors être calculés en utilisant la relation métrique selon la géométrie du système cristallographique, qui le lie à d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha.\cos\beta.\cos\gamma}{\frac{h^2}{a^2}\sin^2\alpha + \frac{k^2}{b^2}\sin^2\beta + \frac{l^2}{c^2}\sin^2\gamma - \frac{2kl}{bc}(\cos\alpha - \cos\beta.\cos\gamma) - \frac{2lh}{ca}(\cos\beta - \cos\gamma.\cos\alpha) - \frac{2hk}{ab}(\cos\gamma - \cos\alpha.\cos\beta)}}$$

Dans le cas des systèmes cubiques, où $a = b = c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, cette relation se simplifie de la manière suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Pour des diagrammes présentant un mélange de phases anatase et rutile, la quantité de rutile dans les échantillons est calculée grâce à l'équation de Spurr [158] :

$$f_R = 1 - \frac{1}{1 + 1.265 \frac{I_R}{I_A}}$$

où f_R est la fraction massique de rutile dans l'échantillon et I_A et I_R sont respectivement les intensités des pics (101) de l'anatase (situé à $2\theta = 25.36^\circ$) et (110) du rutile (situé à $2\theta = 27.46^\circ$).

Enfin, si l'on fait l'approximation de nanoparticules sphériques, sans contraintes, la formule de Scherrer [159] permet d'obtenir une approximation de la taille apparente moyenne des cristallites L :

$$L = \frac{k.\lambda}{H.\cos\theta}$$

où k est un facteur géométrique pris à 0,89, λ est la longueur d'onde utilisée, θ est l'angle de Bragg et H est la largeur à mi-hauteur du pic, corrigée pour l'élargissement instrumental de l'appareil, avec :

$$H^2 = H_{mesuré}^2 - H_{instrument}^2$$

où $H_{mesuré}$ est la largeur à mi-hauteur mesurée et $H_{instrument}$ est la largeur à mi-hauteur instrumentale. Celle-ci est mesurée en fonction de θ , grâce à un échantillon de LaB_6 étalon (SRM 660) pour lequel l'élargissement dû à la taille de grain est nul. A partir de la valeur de L , on peut remonter au diamètre moyen des cristallites D_{crist} (encore une fois, pour des cristallites sphériques) par la formule :

$$D_{crist} = \frac{4}{3}L$$

2.2.3 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

Les propriétés optiques des différentes structures synthétisées, dopées et non dopées, dans le domaine UV-Visible sont particulièrement importantes pour les différentes applications visées. L'objectif est de mesurer la position du seuil d'absorption des nanoparticules, qui correspond à la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique). Des mesures directes en transmission ou en absorption sur les nanoparticules en suspension ne peuvent être réalisées, en raison de la diffusion importante des agglomérats et de leur instabilité en suspensions. Cette mesure a donc été effectuée sur poudres par réflexion diffuse sur un domaine de longueur d'onde de 250 à 800 nm. Cela permettra également une comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature, par la même technique. Le spectre de réflexion a été mesuré en utilisant un spectrophotomètre UV – visible - Proche Infra Rouge (JASCO V-570) équipé d'une sphère d'intégration.

Le gap est calculé par la méthode de Kubelka-Munk qui lie l'absorbance A à la réflectance R par l'équation : $\alpha \propto \frac{(1-R)^2}{2R}$, où R (avec $R=10^{-A}$) est le coefficient de réflexion de l'échantillon et α le coefficient d'absorption [160]. Le TiO_2 étant un semi-conducteur à gap indirect, son gap E_g peut être relié au coefficient d'absorption par la relation de Tauc : $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2$ où B est une constante [161]. Si l'on trace la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) = f(h\nu)$ un exemple est donné en figure 2.10), l'intersection de l'axe des abscisses ($(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$) avec la tangente à la partie linéaire de la courbe (droite bleue sur la figure 2.10) correspond donc à $E_g = h\nu$. Le gap peut donc être obtenu graphiquement, dans une première approximation.

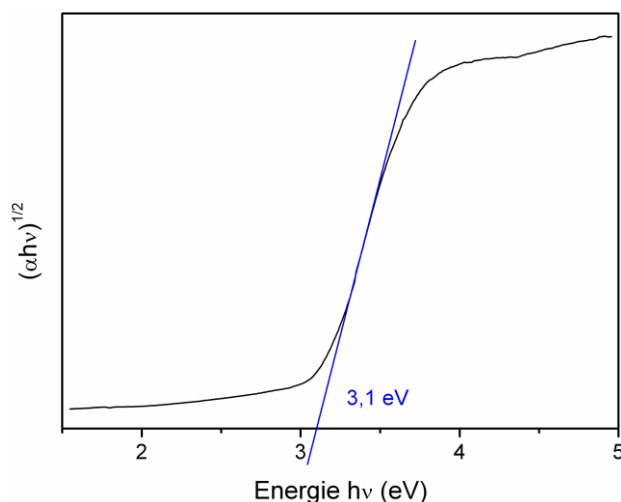


Figure 2.10 - Exemple de détermination du gap sur une poudre commerciale TiO₂ anatase (Alfa Aesar - 44690), à partir de la fonction $(\alpha h\nu)^{1/2}$. Le gap se positionne dans ce cas à 3,1 eV.

2.2.4 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La technique XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) permet l'analyse élémentaire qualitative de tous les éléments présents dans l'échantillon, excepté l'hydrogène et l'hélium. Elle permet d'accéder aux énergies de liaison des électrons de cœur et donc au diagramme des niveaux d'énergie qui est spécifique à chaque atome et à son degré d'oxydation, ainsi qu'à son environnement chimique. Enfin, les rapports de surface entre les différents pics permettent un dosage quantitatif de la composition de l'échantillon.

Cette technique a été utilisée pour déterminer le degré d'oxydation du titane et pour mettre en évidence la présence d'azote dans nos oxydes.

L'appareil utilisé est un spectromètre Axis Ultra DLD (Kratos Analytical, Shimadzu) équipé d'une source de rayons X monochromatique ce qui permet d'éviter la présence de raies parasites (CEA/SPCSI). C'est la raie $K_{\alpha 1,2}$ de l'aluminium dont l'énergie cinétique correspond à $E = 1486,6$ eV. L'analyseur fonctionne avec une résolution en énergie $\Delta E/E$ constante, son axe est normale à la surface de l'échantillon. La profondeur analysée qui correspond environ à $3-4\lambda$ (λ étant le libre parcours moyen inélastique) pour des oxydes ou nitrures métalliques, n'excédera donc pas 10 à 12 nm [162].

Le logiciel d'analyse des spectres utilisé est Advantage (Thermo VG Scientifique). Le tableau 2-2 donne les paramètres de mesure employés.

Tableau 2-2 - Principaux paramètres de mesures utilisé lors de l'acquisition des spectres XPS.

Résolution /eV	0,35
Pas /eV	0,05
Fenêtre de passage /eV	20
Dimension sondée / μm^2	700 * 300
Pression dans l'enceinte /mbar	2×10^{-9}
Tension d'accélération /kV	15
Courant d'émission /mA	10
Puissance /W	150

Les échantillons n'étant à priori pas conducteurs, des problèmes d'effet de charge peuvent survenir, l'émission de photoélectrons créant des trous (charges positives) à la surface du matériau sondé. Le potentiel de surface alors créé ralentit les électrons émis et provoque le déplacement de l'ensemble des pics photoélectriques. Pour palier à cette difficulté, une compensation de l'effet de charge est mise en œuvre, qui consiste à bombarder l'échantillon pendant l'analyse par un flux d'électrons de faible énergie qui va compenser l'excès de charges positives.

Enfin les acquisitions des spectres XPS ont été effectuées en présence d'un échantillon d'or qui permet de déterminer le déplacement en énergie des pics photoélectriques des niveaux sondés induit par l'utilisation du compensateur de charge. Les spectres ont alors été « recalés » en énergie à partir de la position du pic $\text{Au}4f^{7/2}$ de l'or à 84 eV.

Pour chaque échantillon, le spectre global et le spectre de chacun des niveaux C1s, N 1s et O 1s et Ti 2p ainsi que des niveaux Au 4f du substrat ont systématiquement été enregistrés. Le fond continu du spectre est alors retiré par la méthode de Shirley [163], ce qui permet de déterminer l'aire A de chacun des pics pour la quantification des espèces en présence. Les différentes contributions ont ensuite été décomposées par des fonctions mixtes gaussienne (contribution de l'appareillage) - lorentzienne (phénomènes de désexcitation) avec un rapport L/G = 30 %. Les phénomènes d'asymétrie des pics du titane n'ont pas été introduits. Enfin, en raison de la pollution de surface des échantillons, les pourcentages atomiques des différents éléments ne seront pas calculés. Seules les proportions des différentes contributions pour une même orbitale seront évaluées.

2.2.5 Spectroscopie d'Absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X nous a permis de sonder l'environnement local du titane dans les oxynitrides synthétisés et de mieux comprendre ces structures complexes. Cette technique nous donne en effet accès à la distribution radiale des atomes autour du titane ainsi qu'au degré d'oxydation moyen du titane dans l'échantillon.

Les analyses XANES (X-ray absorption near-edge structure) et EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) au seuil K du titane ont été réalisées sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, France) opérant en transmission. Cette ligne de lumière offre un flux de photons élevé (autour de 10^{11} photons.s⁻¹) pour un diamètre de faisceau qui peut être focalisé sur un spot de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ (demi-largeur à mi-hauteur) à l'énergie du seuil K du titane. Le flux incident est contrôlé par le signal de rendement total des électrons d'un film plastique de $5 \mu\text{m}$ recouvert par une couche de nickel de 800\AA d'épaisseur, tandis que le signal transmis est mesuré au moyen d'une diode en silicium. Deux cristaux de silicium orienté selon la face (111) sont utilisés comme monochromateur, fournissant une résolution en énergie de 0,7 eV au seuil K du titane. L'étalonnage énergétique du monochromateur a été obtenu en ajustant le premier point d'inflexion du spectre d'absorption d'une feuille de titane pur à la valeur de 4966 eV. L'onduleur était réglé sur son 17^{ième} harmonique, il fonctionne en « gap scan » : le maximum de l'harmonique est accordé en continu avec l'énergie issue du monochromateur. L'angle du filtre passe-bas a été fixé à $0,47^\circ$ pour assurer un filtrage efficace des harmoniques d'énergie supérieure.

Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un pas constant de 0,3 eV dans la région XANES et de 1 eV dans la partie EXAFS jusqu'à 5800 eV. Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles (les nanopoudres ont été mélangées à de l'amidon soluble (Prolabo, CAS 9005-84-9)). Le faisceau était défocalisé à $1 \times 2 \text{ mm}^2$, en écartant les miroirs Kirkpatrick-Baez du chemin optique. Cinq mesures successives ont été enregistrés pour chaque échantillon, afin d'augmenter le rapport signal sur bruit.

Plusieurs échantillons de référence ont été choisis pour mieux comprendre nos échantillons. Un monoxyde de titane commercial TiO (Sigma Aldrich 042939, taille des particules $< 45 \mu\text{m}$), un nitrure de titane commercial TiN (Sigma Aldrich 595063, taille des particules $< 3 \mu\text{m}$, de structure CFC type NaCl et de groupe d'espace 225), un oxyde de titane Ti₂O₃ (Sigma Aldrich 481033, taille des particules $< 150 \mu\text{m}$ de structure rhomboédrique et de groupe d'espace 167), un dioxyde de titane TiO₂ (Prolabo Rectapur 20732.298 phase anatase). Ils peuvent être employés comme référence pour les différents degrés d'oxydation du titane (Ti(II) pour TiO, Ti(III) pour TiN et Ti₂O₃ et Ti(IV) pour TiO₂). Enfin, une nanopoudre de

TiO₂ anatase synthétisée par pyrolyse laser (taille 9.7 ± 2 nm) a été choisie pour étudier l'effet de la taille nanométrique de nos échantillons, plus particulièrement sur la partie XANES.

L'analyse des données a été effectuée avec le programme Ifeffit [164], toutes les données ont été traitées en utilisant la même procédure et les mêmes paramètres pour minimiser l'erreur systématique. Finalement, tous les spectres ont été normalisés à haute énergie.

2.2.6 Microscopie électronique en Transmission (MET)

Afin d'étudier la morphologie de nos poudres (taille, distribution, forme), ainsi que leur évolution après traitement thermique, des images par microscopie électronique en transmission sont réalisées.

Le MET utilisé est un Philips CM12, à une tension de travail de 120 kV pour un grossissement compris entre 100 000 x et 150 000 x (plateforme TEM-Team CEA/DSV).

Pour préparer les échantillons, une suspension de nos poudres dans l'éthanol très peu concentrée (de l'ordre de 0,5 g/L) est réalisée. Les nanoparticules étant agrégées, elles subissent une désagrégation ultrasonique de 30 minutes à l'aide d'une microsonde à ultrason. Les vibrations du convertisseur sont intensifiées par la sonde, créant des ondes de compression dans le liquide. Cette action génère des millions de bulles microscopiques qui se propagent pendant la phase de pression négative, et qui implosent violemment pendant la phase de pression positive. C'est ce phénomène, appelé cavitation, qui dissipe une énergie considérable au niveau du point d'implosion, permettant ainsi une agitation intense à la pointe de la sonde. Une goutte de la suspension peut ensuite être déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une peau de carbone (Agar Scientific).

Un comptage est effectué sur un minimum de 100 nanoparticules à partir des clichés MET pour obtenir des informations statistiques sur la taille des particules et la dispersion en taille des échantillons.

2.2.7 Microscopie électronique en transmission à balayage / Imagerie annulaire en champ sombre / Spectroscopie de perte d'énergie électronique (STEM-ADF-EELS)

La spectroscopie de perte d'énergie électronique, EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy) est une technique puissante pour la caractérisation de nanostructures à une échelle locale. Combinée à un microscope électronique en transmission, elle permet d'étudier les caractéristiques chimiques et électroniques du matériau sondé, avec une résolution spatiale inférieure au nanomètre. En particulier, les structures fines au seuil des signaux d'excitation de niveaux électroniques de cœur, ELNES (Electron Energy-Loss Near Edge Structure), qui

dépend de la distribution énergétique des niveaux électroniques non occupés au dessus du niveau de Fermi, permet d'obtenir des informations sur la densité locale d'états électroniques non occupés et donc sur l'environnement atomique local, ou encore le degré d'oxydation.

La cartographie élémentaire de nos échantillons a pu être réalisée en employant la technique EELS dans un mode d'« imagerie spectrale » à l'aide d'un Microscope Electronique en Transmission à Balayage (STEM), technique développée au Laboratoire de Physique des Solides (LPS - Université Paris Sud - Orsay). Cette technique permet d'acquérir un spectre EELS pour chaque position de la sonde électronique, sur l'échantillon qui est scanné selon une ou deux dimensions. Elle permet d'atteindre une résolution spatiale et énergétique élevée [165].

Les mesures ont été effectuées au LPS sur un STEM VG-HB501 avec une tension d'accélération des électrons de 100 kV équipé d'un spectromètre EELS Gatan 666. Cet appareil est non conventionnel puisqu'il est équipé d'un canon à émission de champ froid, CFEG (Cold Field Emission Gun) placé en bas du microscope, qui lui confère une forte brillance. Celle-ci permet d'obtenir une taille de sonde très petite, de l'ordre de 0,5 nm et une résolution énergétique proche de 0,5 eV (qui correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de perte d'énergie nulle). Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'une caméra CCD (Charge Coupled Device). Enfin, ce microscope est équipé d'un détecteur de fond noir à grand angle qui permet l'imagerie de fond noir annulaire à grand angle, HAADF (High Angle Annular Dark Field), sensible à l'épaisseur et à la chimie du volume sondé.

L'échantillon est préparé de la même manière que pour les mesures de MET conventionnel (voir § 2.2.6). Le porte-objet contenant la grille MET est ensuite placé dans une platine refroidie à l'azote liquide, afin de limiter les effets de contamination propres à l'utilisation d'un faisceau focalisé et de réduire les dégâts d'irradiation. L'ensemble est placé dans une enceinte sous un vide de l'ordre de 10^{-7} Torr.

Au delà de l'échantillon, aucun système optique n'est présent. Cette configuration permet de placer plusieurs détecteurs et d'acquérir différents signaux, élastiques ou inélastiques simultanément, à différents angles : (i) le détecteur de fond clair, qui collecte le faisceau transmis diffusé de manière élastique à petits angles ; (ii) le détecteur de fond noir annulaire à grand angles, qui collecte le signal élastique diffusé à grand angle ; (iii) le détecteur EELS, qui permet de recueillir le signal inélastique de perte d'énergie diffusé aux petits angles. Il est donc possible de faire une corrélation directe entre l'image et les informations électroniques.

2.2.8 Analyses Chimiques

Les analyses chimiques élémentaires pour le dosage du carbone, de l'azote et de l'oxygène présent dans nos poudres brutes et recuites ont été réalisées sur les appareils HORIBA Scientific EMIA-320V pour le carbone et EMGA-820 pour l'azote et l'oxygène.

La détection du carbone consiste en une détection par trois détecteurs IR des oxydes de carbone dégagés lors de la combustion totale de l'échantillon sous flux d'oxygène. Pour cela, l'échantillon est placé dans un four à induction à haute fréquence.

La détection de l'azote et de l'oxygène se fait par fusion de l'échantillon dans un creuset de graphite, sous atmosphère inerte dans un four à impulsion. La détection de l'oxygène (sous forme d'oxydes de carbone) est assurée par deux détecteurs IR, celle de l'azote moléculaire par conductivité thermique.

Le titane est quant à lui dosé au Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize par minéralisation de l'échantillon par voie acide et mesure par ICP/AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy - appareil iCAP Thermo Scientific).

L'erreur absolue des mesures est de $\pm 1 \%$ pour le carbone l'azote et l'oxygène et de $\pm 3 \%$ pour le titane. En raison de la présence d'eau adsorbée en surface des échantillons, le bilan matière sera toujours inférieur à 1 puisque le dosage de l'hydrogène n'est pas effectué.

2.2.9 Mesure de la surface spécifique et calcul de la taille équivalente.

Afin de déterminer la surface développée par les nanoparticules, la méthode de BET (Brunauer - Emmett - Teller) a été employée. Elle permet d'obtenir la surface spécifique d'un solide qui représente la surface totale accessible par unité de masse. Cette mesure est utile puisque pour les applications les plus importantes du TiO_2 (photocatalyse hétérogène ou photocathode en TiO_2 sensibilisé), la réactivité de surface va être un facteur essentiel. La surface spécifique obtenue va donc dépendre de taille des particules et de leur agrégation.

Expérimentalement, les mesures ont été réalisées sur un analyseur Micromeritics, modèle Flowsorb 2300. Chaque mesure est précédée d'un dégazage de l'échantillon d'une heure à 200°C qui permet d'éliminer les molécules d'eau adsorbées en surface. L'échantillon est alors refroidi à 77 K . La détection de la porosité ouverte se fait ensuite par l'injection d'un flux d'azote/hélium dans un rapport 30/70.

A partir des mesures de surface spécifique et de densité théorique des phases cristallographiques en présence, il est possible de déterminer le diamètre équivalent des nanoparticules. En prenant comme hypothèse que les particules sont de forme sphérique, la surface spécifique peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$S_{BET} = \frac{\text{Surface développée par la poudre}}{\text{Masse de poudre}}$$

Avec :

$$S_{BET} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho} = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{\phi \cdot \rho}$$

S_{BET} : surface spécifique en m^2/g

ρ : masse volumique en g/cm^3

ϕ : diamètre de la particule en nm

$$\text{D'où : } \phi = \frac{6000}{\rho \cdot S_{BET}}$$

Chapitre 3



Synthèse de dioxyde de titane et de

phases de Magnéli

Plan du chapitre

3.1 Synthèse de dioxyde de titane anatase et rutile

- 3.1.1 Présence de carbone et caractérisation morphologique
- 3.1.2 Caractérisation cristallographique
- 3.1.3 Etude des paramètres de synthèse
- 3.1.4 Propriétés optiques
- 3.1.5 Bilan

3.2 Dopage du TiO_2 : $\text{TiO}_2\text{-xNx}$

- 3.2.1 Etude de la structure et de la composition
- 3.2.2 Propriétés optiques
- 3.2.3 Bilan

3.3 Synthèse des phases de Magnéli

- 3.2.1 Caractérisation cristallographique et étude des paramètres de synthèse
- 3.3.2 Propriétés optiques et stabilité
- 3.2.3 Bilan

3.4 Dopage des phases de Magnéli et formation de $\text{TiO}_2\text{-II}$

- 3.4.1 Composition chimique et cristallographie
- 3.4.2 Propriétés optiques et stabilité
- 3.4.3 Bilan

3.5 Conclusion du chapitre

La synthèse et la caractérisation structurale et optique de différentes phases d'oxydes de titane ont constitué la première partie de ce travail. La possibilité qu'offre la technique de pyrolyse laser d'avoir accès à une grande variété des phases du diagramme Ti-O, ainsi que la possibilité d'introduire d'autres éléments chimiques, en une seule étape de synthèse, a été largement exploitée.

Dans cette partie, le but sera donc de corréler la structure et les propriétés des phases de dioxydes de titane obtenues aux conditions expérimentales (paramètres de synthèses, nature et quantité des réactifs).

3.1 Synthèse de dioxyde de titane anatase et rutile

Le dioxyde de titane TiO_2 , plus particulièrement sous ses formes anatase et rutile, est un matériau particulièrement étudié et exploité pour ses propriétés optiques et électroniques. Cependant, la plupart des techniques de synthèse utilisées peuvent difficilement fournir en une seule étape des phases cristallines pures. Depuis 30 ans, la technique de pyrolyse laser a prouvé son efficacité dans le contrôle de la phase cristalline des matériaux obtenus. Il apparaît donc intéressant d'utiliser cette technologie pour tenter d'obtenir des phases pures anatase ou rutile. De plus, ces poudres de TiO_2 serviront de référence dans la suite de ce manuscrit afin de comparer leurs propriétés à celles des autres oxydes de titane synthétisés. Dans ce paragraphe, j'exposerai donc les résultats obtenus concernant la synthèse de TiO_2 anatase et rutile, permettant de discerner les effets principaux des conditions de synthèse.

Six poudres, représentant un échantillonnage de différentes synthèses de dioxyde de titane sont étudiées ici. Elles ont été réalisées en faisant varier plusieurs paramètres : le débit de gaz sensibilisant, l'éthylène ; le débit de gaz porteur (ici l'argon) ; la focalisation du faisceau laser par une lentille cylindrique horizontale ; et la puissance laser. Cette dernière est mesurée par le mesureur de puissance, lorsque le faisceau ne traverse que le réacteur et le flux de gaz porteur inerte, c'est-à-dire avant la réaction de pyrolyse du précurseur. Le tableau 3.1 présente les conditions de synthèse de ces 6 poudres.

Tableau 3.1 - Paramètres de synthèse de différentes poudres pour l'obtention de TiO_2 .

Synthèse	Débit d'éthylène $/\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$	Débit de gaz porteur (Ar) $/\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$	Focalisation	Puissance Laser /W
OCTi195	200	500	défocalisé +5 cm	1000
OCTi197	0	500	défocalisé +5 cm	1000
OCTi284	0	2000	défocalisé +5 cm	1150
OCTi292	800	2000	/	1000
OCTi288	700	2000	/	1000
OCTi225	0	2000	focalisé	910

3.1.1 Présence de carbone et caractérisation morphologique

La figure 3.1(a) présente l'aspect de la poudre OCTi195. La couleur noire est caractéristique de la présence de carbone libre dans les poudres, provenant de la décomposition de l'éthylène et du TTIP. Le carbone absorbe fortement le rayonnement visible et proche UV et masque ainsi les propriétés optiques des nanoparticules d'oxydes de titane que nous cherchons à étudier. Un traitement de calcination, dont les conditions doivent être choisies afin de ne pas modifier la structure du TiO_2 initial, est dans ce cas nécessaire préalablement aux mesures optiques.



Figure 3.1 - Modification de l'aspect de la poudre OCTi195 après un traitement thermique. (a) Poudre brute de synthèse, (b) même poudre après un recuit de 3h à 400 °C.

La microscopie électronique en transmission (MET) permet de visualiser le carbone présent dans les poudres comme une coque plus claire autour des nanoparticules. La figure 3.2(a) illustre la présence de carbone en très grande quantité dans la poudre OCTi195. Pour s'en affranchir, une des possibilités est d'effectuer un traitement thermique des poudres sous air synthétique, afin d'éliminer le carbone sous forme d'oxydes de carbone gazeux. Le traitement thermique nécessaire au départ de tout le carbone a été défini lors d'une étude précédente menée au laboratoire. Il consiste en une chauffe à la température de 400 °C, avec un palier de 3 h à cette température. La figure 3.2(b) illustre la disparition de la coque de carbone, après ce traitement thermique. Une analyse chimique confirme la suppression du carbone puisque le taux mesuré en analyse chimique pour OCTi195 avant recuit était de 25,45 % massique et qu'après recuit il est inférieur au seuil de détection de l'appareil.

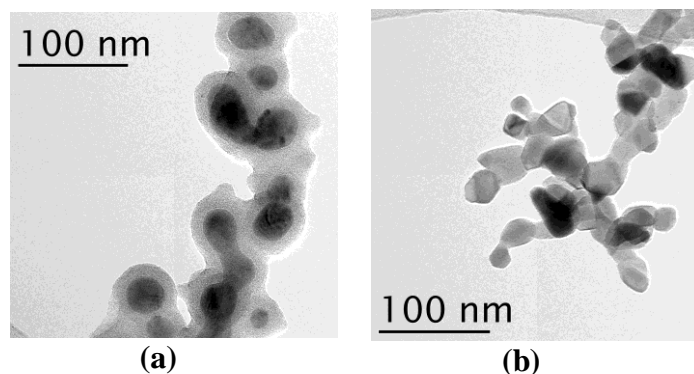


Figure 3.2 - (a) Cliché MET de la poudre brute de synthèse, OCTi195, avec sa coque de carbone ; (b) disparition du carbone pour la même poudre après un traitement thermique sous air de 3h à 400 ° C.

En modifiant les conditions de synthèse, il est également possible d'obtenir des particules presque exemptes de carbone. La figure 3.3 présente l'aspect de la poudre OCTi225, ainsi qu'un cliché MET.

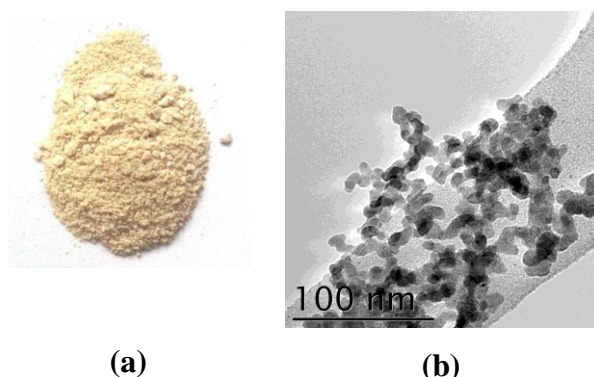


Figure 3.3 - (a) Aspect de la poudre OCTi225 brute de synthèse ; (b) cliché MET de la même poudre.

Cette poudre a une couleur beige très claire (figure 3.3(a)), ce qui est le signe de la faible teneur en carbone. En effet, l'analyse chimique montre qu'OCTi225 contient uniquement 1,26 % massique de carbone, directement après synthèse. Les images obtenues par MET (figure 3.3(b)) ne permettent ainsi pas de voir une coque de carbone autour des nanoparticules.

Les cinq poudres ont donc été recuites à 400 °C pendant 3h. La différence de couleur après le recuit est illustrée en figure 3.1(b), les particules présentent bien la couleur blanche caractéristique du TiO_2 . La perte de masse subie, due au départ du carbone, pendant le traitement thermique est reportée dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 - Variation de la masse lors du recuit et production horaire.

Synthèse	Production horaire /g.h⁻¹	Perte de masse après recuit /%	Production horaire recalculée sans carbone /g.h⁻¹
OCTi195	20.3	29.5	14.3
OCTi197	24	27,2	17,5
OCTi284	16	5,24	15,2
OCTi292	9.7	16,96*	8,1
OCTi288	9,5	2,71	9,2
OCTi225	14,4	2,29	14,1

* : Cette valeur anormalement élevée est à ce jour non expliquée. Elle sera mesurée de nouveau.

En ce qui concerne la production horaire, les valeurs obtenues montrent que l'on peut obtenir des taux importants à l'échelle du laboratoire. Cependant, ici nous n'avons pas cherché à optimiser la production horaire. Enfin, il est possible d'obtenir des taux de production beaucoup plus élevés sur une installation pilote [166].

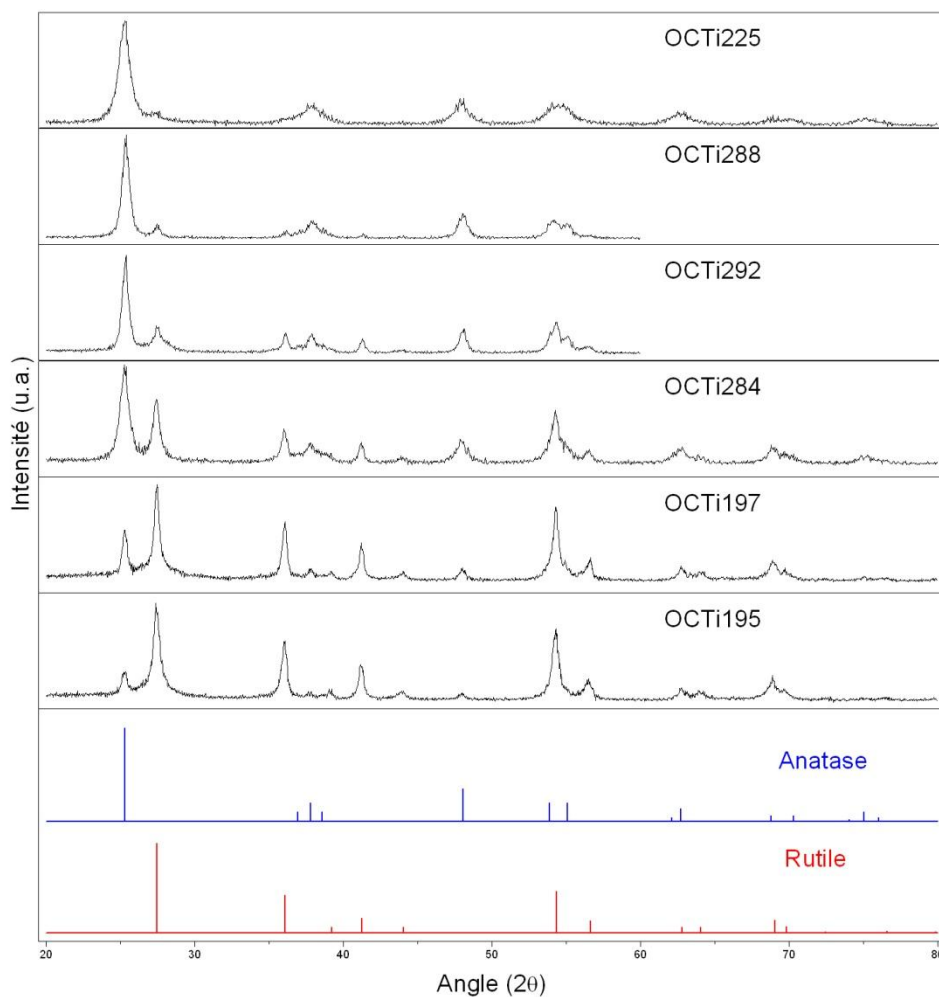
La perte de masse au recuit, qui correspond en moyenne à la teneur en carbone contenue dans l'échantillon avant traitement thermique, varie beaucoup selon les synthèses. En outre, pour les poudres OCTi195 et OCTi197, cette valeur est très élevée. Or, ces deux synthèses ont été réalisées avec le plus faible débit de gaz d'entraînement, 500 cm³/min. dans ce cas, le précurseur réside pendant un temps plus long dans la zone de réaction. On peut donc penser que cela entraîne sa décomposition de manière plus importante et conduit à la présence de beaucoup de carbone dans les nanopoudres. OCTi195 ayant été synthétisée en présence d'éthylène qui peut lui aussi se décomposer, sa teneur en carbone s'en trouve plus élevée par rapport à OCTi197, synthétisée sans éthylène.

Les poudres synthétisées avec un débit d'argon de 2000 cm³/min présentent toutes un taux de carbone beaucoup plus faible. Parmi celles-là, c'est OCTi284, synthétisée avec la plus grande puissance laser qui présente le taux de carbone le plus important. Vient ensuite OCTi288, synthétisée avec de l'éthylène, puis OCTi225, synthétisée sans gaz sensibilisateur avec une puissance plus faible.

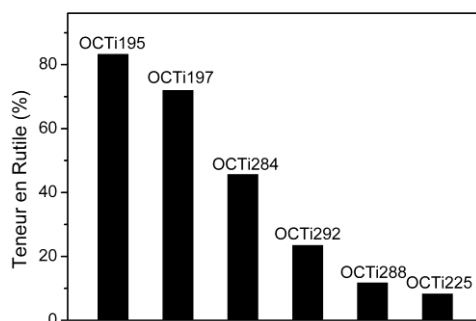
On voit ici qu'une légère modification des paramètres de synthèse peut provoquer un changement important dans la composition chimique de la poudre.

3.1.2 Caractérisation cristallographique

La figure 3.4 présente les diffractogrammes des poudres brutes. Elles sont toutes constituées d'un mélange plus ou moins important d'anatase ou de rutile.



(a)



(b)

Figure 3.4 - (a) Diagrammes de diffraction des rayons X pour les différentes poudres brutes de dioxyde de titane synthétisées par pyrolyse laser avec différents paramètres, comparées aux fiches cristallographiques de l'anatase et du rutile ; (b) proportion de rutile dans chaque poudre, calculée à partir des diffractogrammes.

La figure 3.5 présente ensuite les diffractogrammes des poudres recuites. Elles sont elle aussi constituées uniquement d'un mélange d'anatase et de rutile.

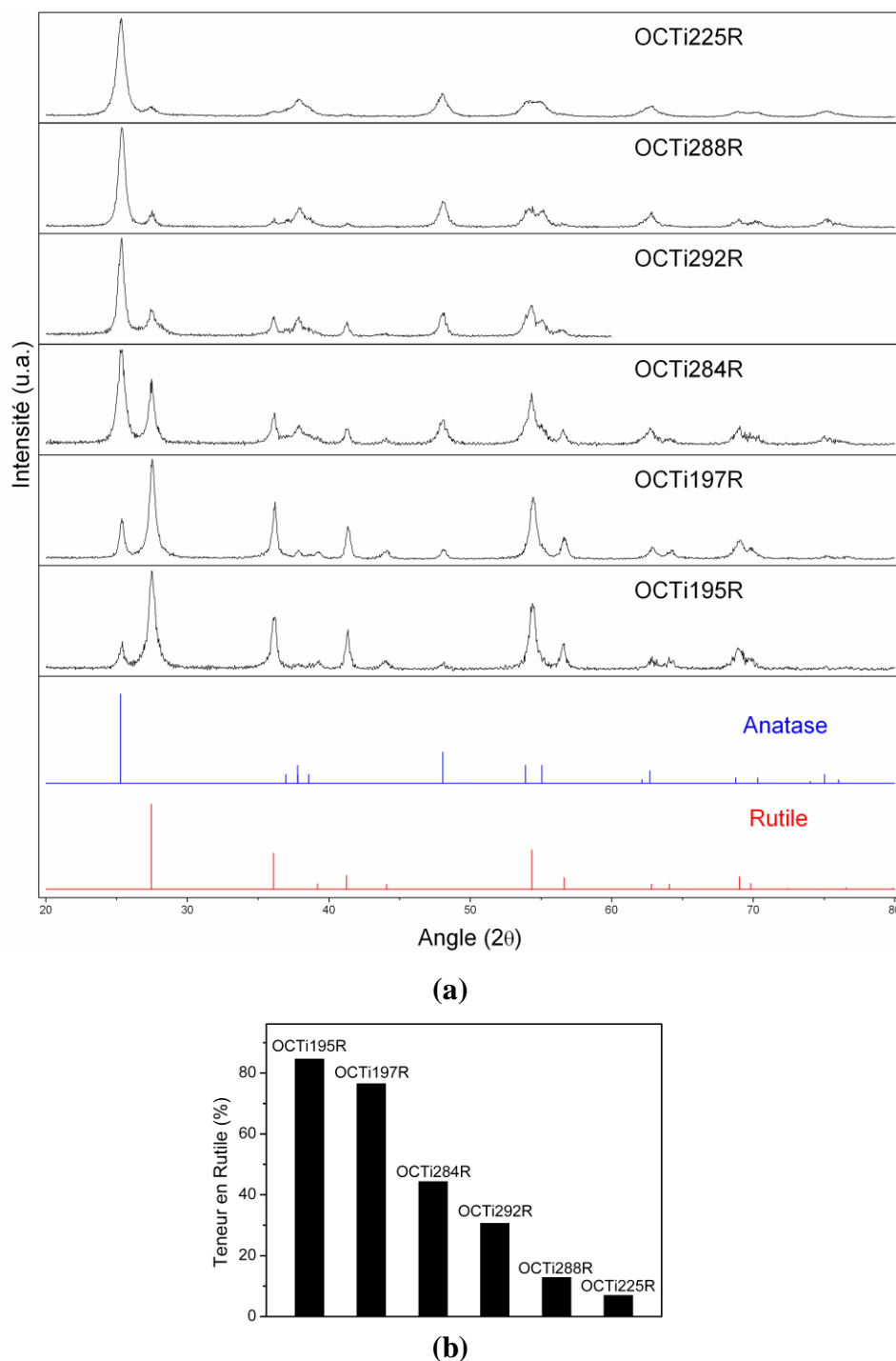


Figure 3.5 - (a) Diagrammes de diffraction des rayons X pour les différentes poudres recuites de dioxyde de titane; (b) proportion de rutile dans chaque poudre recuite pendant 3h à 400 °C, calculée à partir des diffractogrammes. Les noms des poudres recuites sont abrégés, la mention « 3-400 » n'apparaît pas ici.

Si l'on compare maintenant les figures 3.4(b) et 3.5(b), qui montrent l'évolution du taux de rutile selon la synthèse, avant et après recuit, on remarque que le recuit des poudres à 400 °C a tendance à augmenter légèrement la teneur en rutile. Bien que sous forme de matériau massif, la température de transition de l'anatase vers le rutile soit de 610 ± 10 °C, sous forme de nanoparticules, elle peut être inférieure [167], [168], ce qui conduit à la transformation d'une partie de l'anatase en rutile dès 390 °C.

A partir des diffractogrammes des poudres brutes et recuites, les tailles des cristallites pour les deux phases en présence, anatase et rutile, ont pu être déterminées. La microscopie électronique en transmission a également permis de calculer la taille moyenne des particules (indépendamment de la phase). Enfin des mesures de surface spécifique ont été réalisées, uniquement sur les poudres recuites afin de déterminer le diamètre équivalent des particules. Ces mesures n'ont pas été faites sur les poudres brutes, en raison de la coquille de carbone qui viendrait fausser les valeurs de diamètre équivalent. L'ensemble de ces résultats sont résumés dans le tableau 3.3.

Encore une fois, en faisant varier les paramètres de synthèse qui jouent sur la température du milieu réactionnel (focalisation, gaz sensibilisateur et dilution dans un gaz inerte), ou sur la durée de la réaction (débit de gaz porteur, focalisation), on peut donc modifier la teneur en rutile dans les nanopoudres pour qu'elle varie de 10 à 90 %, ainsi que la taille des nanoparticules synthétisées. Si on compare la taille estimée par BET et la taille mesurée par MET, on s'aperçoit que le calcul de diamètre équivalent surestime la taille mesurée par MET. Ceci montre que les particules sont légèrement agglomérées. La différence des valeurs mesurées et calculées provient à la fois de l'erreur de mesure sur les clichés MET et de l'erreur en DRX sur la mesure de la FWHM et sur l'approximation faite de nanoparticules parfaitement sphériques. Le cliché MET montre en effet que les particules ne sont pas exactement sphériques.

Tableau 3.3 - Variation de la teneur en rutile et de la taille des cristallites, déterminées par DRX, avant et après recuit ; taille moyenne MET avant et après recuit ; surface spécifique et diamètre équivalent des particules pour les poudres recuites uniquement. Les noms des poudres recuites sont abrégés, la mention « 3-400 » n'apparaît pas ici.

Poudre	% de rutile	Surface spécifique /g.cm ⁻³	Diamètre BET équivalent /nm	Diamètre moyen MET /nm	Taille moyenne calculée par DRX /nm	
					Anatase	Rutile
OCTi195	83,6	/	/	28,7	24	19
OCTi195R	85,0	44,6	32	25,1	27	19
OCTi197	72,3	/	/	29,0	28	27
OCTi197R	76,9	39,2	37	26,4	28	23
OCTi284	46	/	/	9,6	15	21
OCTi284R	44,7	77,5	19	11,7	18	23
OCTi292	23,8	/	/	13,8	21	15
OCTi292R	31,0	62,5	24	12,9	22	21
OCTi288	12,1	/	/	13,5	19	23
OCTi288R	13,2	84,0	18	12,6	20	23
OCTi225	8,6	/	/	7,8	12	11
OCTi225R	7,3	97,1	16	9,1	19	19

3.1.3 Etude des paramètres de synthèse

L'effet plus détaillé des paramètres de synthèse sur la cristallographie des nanoparticules obtenues peut être décrit si l'on regarde les tableaux 3.1 et 3.3 et en comparant les synthèses entre elles, selon le paramètre qui varie : temps de résidence dans la zone de réaction et température de réaction ; et le taux de rutile qui en résulte. Ainsi, bien que les paramètres de synthèse soient imbriqués, on peut dégager certaines tendances empiriques.

OCTi225.

Cette synthèse a été réalisée sans gaz sensibilisateur et avec la plus basse puissance laser (910 W) bien que le faisceau ait été focalisé par une lentille cylindrique placée horizontalement. De plus, le débit d'argon était très élevé (2000 cm³.min⁻¹). La combinaison entre un faisceau focalisé et un débit de gaz porteur élevé implique une durée de réaction très courte (temps de

résidence dans la zone d'interaction laser - précurseurs). De plus, avec ce débit d'argon, le précurseur était très dilué.

L'anatase étant la phase basse température (et basse pression) du TiO_2 , c'est elle qui se forme la première. Dans des conditions de puissance laser peu élevée, de dilution importante et de temps de réaction faible, la formation du rutile n'a donc pas l'énergie et/ou le temps nécessaire pour avoir lieu. OCTi225 est donc la poudre qui contient le moins de rutile.

OCTi284.

Cette poudre a une teneur intermédiaire en rutile. Elle a également été réalisée sans gaz sensibilisateur, avec un débit d'argon très élevé ($2000 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$) et un faisceau laser focalisé par une lentille cylindrique horizontale, mais décalée afin que la zone d'interaction soit plus grande. Cependant la puissance laser était de 1150 W. Dans ces conditions, temps d'interaction plus long et puissance plus élevée, la proportion de rutile est beaucoup plus importante que dans le cas précédent.

OCTi288 et OCTi292.

Ces deux poudres ont été synthétisées avec une puissance de 1000 W, sans lentille de focalisation, avec un débit d'argon très élevée de $2000 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. De l'éthylène a été ajouté comme gaz sensibilisateur afin d'augmenter l'absorption de la radiation laser. Le débit était de $700 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ pour OCTi288 et $800 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ pour OCTi292. Entre ces synthèses, plus le débit d'éthylène est grand, et plus la teneur en rutile est élevée. L'éthylène joue donc bien son rôle d'absorbeur de la radiation laser qui conduit à un échauffement plus important dans le milieu réactionnel. Cependant, pour ces deux poudres, la teneur en rutile est plus basse que pour OCTi284, qui a été synthétisé à plus haute puissance laser. Bien que le temps de passage dans la zone d'interaction pour OCTi292 et OCTi288 soit légèrement plus long que pour OCTi284, la combinaison de l'absence de focalisation et d'une plus faible puissance induit une diminution de la densité de puissance dans la zone d'interaction, qui ne doit plus être suffisante pour former beaucoup de phase rutile.

OCTi197 et OCTi195.

Ce sont les deux poudres qui présentent la teneur en rutile la plus importante. La différence la plus significative entre ces synthèses et les précédentes est le débit d'argon qui est seulement de $500 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ pour OCTi197 et OCTi195. La durée de la réaction se trouve donc largement augmentée et les précurseurs moins dilués ce qui a pour effet une forte hausse de la

teneur en rutile pour les deux poudres. En effet, si on compare la synthèse d'OCTi197, synthétisée avec un débit d'argon de $500 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ à celle d'OCTi284, synthétisée avec un débit d'argon beaucoup plus élevé de $2000 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ on comprend que la durée de réaction influence largement la teneur en rutile. OCTi284 ayant un taux de rutile de 46,0% et OCTi197, de 72,3 %.

Entre OCTi197 et OCTi195, c'est le débit d'éthylène qui varie de 0 à $200 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ respectivement. On constate là encore que l'ajout de gaz sensibilisateur augmente la température de la réaction et donc la teneur en rutile.

Résumé

Finalement, les quelques poudres décrites ici et réalisées selon différentes conditions expérimentales possèdent un panel de caractéristiques assez large. Elles montrent que la pyrolyse laser permet de synthétiser des nanoparticules de dioxyde de titane sous deux des formes cristallographiques stables à pression atmosphérique, l'anatase et le rutile, dans des proportions variable (10 - 90 %) en adaptant les conditions de synthèse employées selon la phase désirée. En particulier, le rutile qui est la phase haute température nécessite une densité de puissance plus élevée pour être formé. Cependant, la troisième phase stable à pression atmosphérique, la brookite, n'a pas été observée dans cette gamme de conditions. Ceci peut s'expliquer par le fait que la phase stable d'un point de vue thermodynamique du système TiO_2 est le rutile. Les phases anatase et brookite sont métastable et se forment à plus basse température. Mais la variation d'enthalpie de la transformation brookite \rightarrow rutile qui est de $-0,71 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$ à 698°C est très faible comparée à la variation d'enthalpie de la transformation anatase \rightarrow rutile qui est de $-3,26 \pm 0,84 \text{ kJ/mol}$ à 698°C [14]. Il est beaucoup plus facile thermodynamiquement d'obtenir la transformation brookite \rightarrow rutile dans le milieu réactionnel. Si la phase brookite est formée durant la phase de germination/croissance, dans la zone de réaction, il est donc probable que la transformation brookite \rightarrow rutile ait lieu à ce moment.

La taille moyenne des nanoparticules de dioxyde de titane peut elle aussi varier. Sur ces 5 échantillons, des tailles de nanoparticules comprises entre 17, et 27,1 nm ont pu être obtenues. Enfin, cette technique permet d'obtenir une quantité de nanoparticules de dioxyde de titane assez élevée à l'échelle d'un laboratoire, puisque les taux de production calculés après recuit peuvent atteindre $17,5 \text{ g.h}^{-1}$.

3.1.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques de ces échantillons recuits ont donc été mesurées par réflexion diffuse sur poudre et leurs courbes d'absorbance sont présentées en figure 3.6.

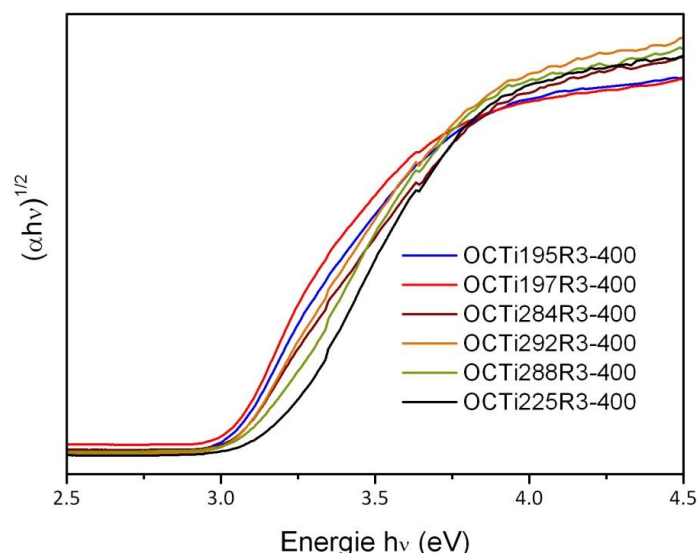


Figure 3.6 - Courbes modifiées $(\alpha h\nu)^{1/2}$ de l'absorbance α des différentes poudres de dioxyde de titane, après recuit, en fonction de l'énergie du photon incident $h\nu$.

Les courbes d'absorbance montrent bien l'influence de la phase cristalline sur la position du seuil d'absorption du TiO₂. En particulier, on retrouve les résultats de la littérature qui situent le gap optique de l'anatase à 3,2 eV et celui du rutile à plus basse énergie, à 3,0 eV, mais tous deux, dans la région des UV. De manière à déterminer le gap optique de ces échantillons, la méthode graphique issue des équations de Tauc a été employée. Pour plus de clarté, les tracés ne sont pas reportés sur la figure 3.6. Les résultats, sont donnés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 - Variation du gap en fonction du taux de rutile dans l'échantillon pour les poudres recuites, mélanges d'anatase et de rutile.

Poudre	% de rutile	Gap /eV
OCTi195R3-400	85,0	2,99
OCTi197R3-400	76,9	3,00
OCTi284R3-400	44,7	3,01
OCTi292R3-400	31,0	3,02
OCTi288R3-400	13,2	3,07
OCTi225R3-400	7,3	3,14

Encore une fois, le gap « moyen » de l'échantillon est corrélé à la proportion des deux phases anatase et rutile et plus la teneur en rutile est importante, plus le gap optique se rapproche de 3,2 eV.

3.1.5 Bilan

La pyrolyse laser nous permet de synthétiser des dioxydes de titane anatase et rutile avec des caractéristiques diverses. Les petites tailles de nanoparticules, associées à une surface spécifique élevée, une cristallinité contrôlable, ainsi qu'à une production horaire importante en font des bon candidats pour les diverses applications du TiO_2 nanométrique.

Comme nous venons de le voir, l'anatase et le rutile absorbent dans l'UV, ce qui nécessite une excitation dans cette gamme de longueur d'onde pour toute application du TiO_2 faisant intervenir un effet photoinduit. Puisque le seuil d'absorption optique du TiO_2 limite son utilisation sous lumière visible, la pyrolyse laser a donc été employée pour synthétiser des oxydes de titane modifiés, présentant des propriétés optiques adaptables.

3.2 Dopage du TiO_2 : $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$

Depuis les travaux de R. Asahi en 2001[68], le dopage du TiO_2 à l'azote est très étudié pour les propriétés optiques qui en résultent. Le seuil d'absorption optique du « $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ » se trouve en effet dans la région du visible, autour de 600 nm [29] ce qui lui confère une couleur jaune. Dans le cadre de cette étude, la pyrolyse laser a donc été employée pour la synthèse de nanoparticules de TiO_2 azoté.

Pour former de telles nanoparticules, le choix s'est porté sur l'ajout d'un flux d'ammoniac pendant la synthèse, de manière à obtenir un dopage en une seule étape. Le tableau 3-5 présente les conditions de synthèse d'OCTi189 synthétisée avec ammoniac, par le système pyrosol.

Tableau 3-5 - Paramètres de synthèse de la poudre OCTi189 pour l'obtention de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$. Comparaison avec la poudre OCTi225, synthétisée sans ammoniac. A = Anatase.

Synthèse	Débit d' NH_3 $/\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$	Débit de gaz porteur (Ar) $/\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$	Focalisation	Puissance Laser /W
OCTi189	50	2000	défocalisé +5 cm	910
OCTi225	/	2000	focalisé	910

3.2.1 Etude de la structure et de la composition

Dans un premier temps, la diffraction de rayons X a été employé pour caractériser cette poudre. Le diffractogramme obtenu est donné en figure 3.7.

OCTi189 se compose uniquement de la phase TiO_2 anatase. L'élargissement des pics visible sur le diffractogramme indique également une faible taille de nanoparticules. En effet, la taille estimée par la formule de Scherrer indique une taille moyenne des cristallites de 10,9 nm. Une statistique de taille a également été effectuée sur les clichés obtenus par MET (un exemple est donné en figure 3.8(a), la distribution est donnée en figure 3.8 (b), la taille moyenne est de 6,8 nm, avec un écart-type de 1,8. Comme précédemment, la différence des valeurs mesurées et calculées provient de l'erreur de mesure sur les clichés MET et de l'erreur en DRX sur la mesure de la FWHM. Les résultats sont reportés dans le tableau 3-6.

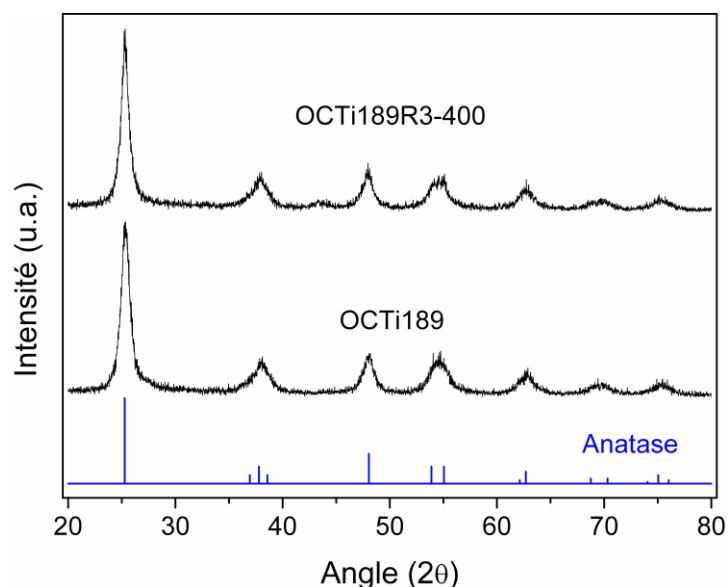


Figure 3.7 - Diffractogramme de la poudre OCTi189 synthétisée avec ammoniac et de son recuit à 400 °C pendant 3h, OCTi202R3-400.

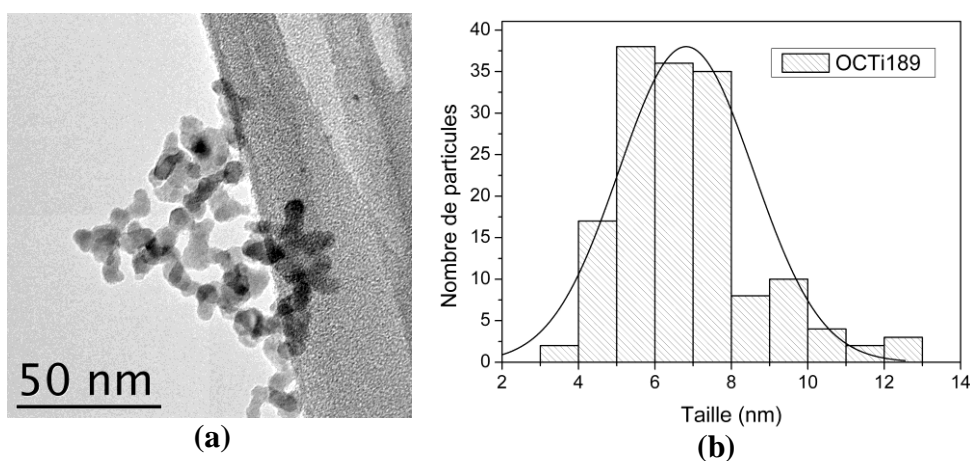


Figure 3.8 - (a) cliché MET et (b) distribution en taille, sur la poudre OCTi189.

Alors que le débit de gaz porteur est identique pour OCTi225 et OCTi189 ($2000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), la taille des nanoparticules est réduite pour OCTi189 par rapport aux synthèses précédentes, effectuées sans ammoniac (tableau 3.6).

Jung et Kang [169] ont montré que la décomposition de la liaison Ti-O du TTIP est catalysée par l'ammoniac, grâce à l'interaction de la paire d'électrons libre de ce dernier sur le titane du TTIP. Cet effet de réduction de la taille peut donc s'expliquer par une augmentation des sites de germination des nanoparticules de TiO_2 induit par la réaction de l'ammoniac sur le TTIP, qui permet une augmentation des taux de décomposition du précurseur.

Tableau 3-6 - Taille des particules de la poudre OCTi189 estimée par DRX et MET. Comparaison avec OCTi225 synthétisée sans ammoniac.

Poudre	Taille moyenne calculée par	Taille moyenne mesurée par MET
	DRX /nm	/nm
OCTi225	12,4	7,8
OCTi189	10,88	6,8

Dans un deuxième temps, pour caractériser la présence d'azote dans la poudre, une analyse chimique élémentaire a été réalisée. Elle confirme bien la présence d'azote, à hauteur de 1,1 % massique.

3.2.2 Propriétés optiques

La figure 3.9(a) montre que la poudre est verte en sortie de synthèse. Cette couleur peut s'expliquer par un mélange de TiO_2 azoté qui serait jaune et d'une faible proportion d'espèces du titane moins oxydées (Ti^{3+}) qui ont la propriété d'être bleues (voir chapitre 3.3). L'absence de contraste plus clair autour des nanoparticules sur le cliché MET, qui indiquerait la présence de carbone libre provient sans doute de la petite taille des nanoparticules et de la quantité réduite de carbone. En effet, l'analyse chimique révèle un taux de 1,35 % massique de carbone dans l'échantillon brut de synthèse.

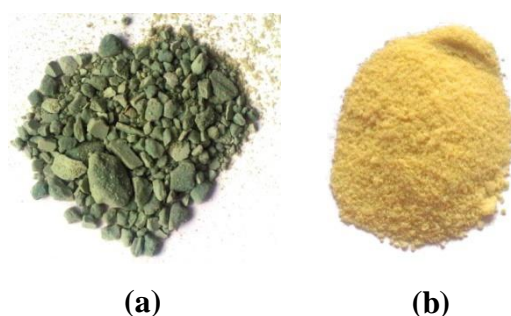


Figure 3.9 - Modification de l'aspect de la poudre OCTi189 après un traitement thermique. (a) Poudre brute de synthèse, (b) poudre après un recuit de 3h à 400 °C.

Encore une fois, pour s'affranchir du carbone, nous avons effectué un traitement thermique. OCTi189 a donc été recuite à 400 °C pendant 3 h sous air synthétique.

Après recuit, le taux de carbone est inférieur au seuil de détection de l'analyseur. La figure 3.9(b) montre que la poudre OCTi189R3-400 présente bien une couleur jaune, caractéristique de la présence d'azote dans la poudre de dioxyde de titane. Cependant, il faut noter que ce traitement thermique peut induire des modifications chimiques. Le taux d'azote final est

modifié par le traitement thermique puisqu'une partie de l'azote peut se dégager sous forme d'oxydes d'azote gazeux. En effet, le taux mesuré après traitement n'est plus que de 0,12 % massique. L'ensemble de ces données est récapitulé dans le tableau 3-7.

Le diagramme de diffraction de rayons X a également été enregistré après recuit et est présenté en figure 3.7. La seule phase présente est toujours l'anatase. On peut donc parler d'une phase de TiO_2 dopée azote, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$.

Tableau 3-7 - Composition chimique et caractéristiques de la poudre OCTi187 avant et après un recuit de 3 h à 400 °C. A = Anatase.

Poudre	Phases	Couleur	Gap	Taux de Carbone %massique	Taux d'Azote %massique
OCTi189	A	Verte	/	1,35	1,1
OCTi189R3-400	A	Jaune	2,11-3,05	0	0,12

Pour déterminer l'absorption de cette poudre, une mesure en réflexion diffuse a été réalisée sur la poudre recuite, exempte de carbone. Le résultat est donné en figure 3.10.

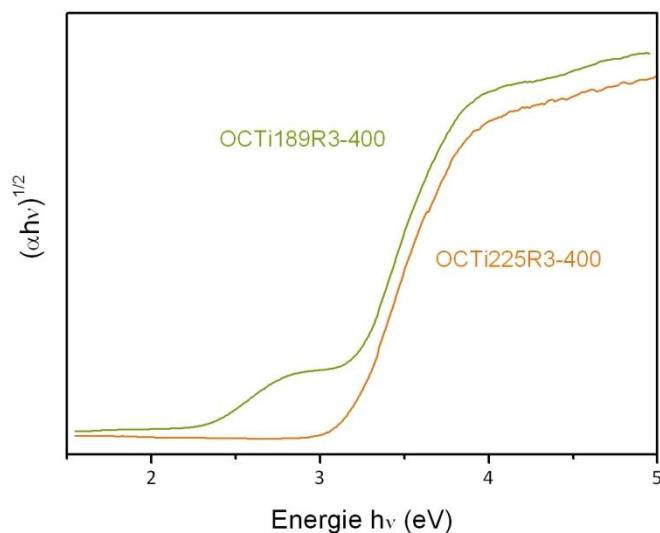


Figure 3.10. Courbes modifiées $(\alpha h\nu)^{1/2}$ de l'absorbance α de la poudre OCTi189R3-400, comparée à celui de la poudre OCTi225R3-400.

La courbe d'absorption UV-visible d'OCTi189R3-400 est comparée à celle de la poudre OCTi225R3-400 qui présente une phase TiO_2 anatase très majoritaire. La poudre de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$

présente un décalage de son seuil d'absorption vers les basses énergies par rapport à la poudre de TiO_2 . Le gap optique déterminé par la méthode de Tauc se situe à 2,11 eV (environ 588 nm), ce qui correspond bien à un seuil d'absorption dans la région du visible. Ce seuil d'absorption plus bas en énergie que dans le TiO_2 est expliqué par la présence d'états dans la bande interdite du TiO_2 qui correspondent au mélange des états 2p de l'azote et des états 2p de l'oxygène [68], [85]. OCTi189R3-400 présente également un deuxième seuil d'absorption plus intense, situé à 3,05 eV qui correspond au gap du TiO_2 .

3.2.3 Bilan

La pyrolyse laser nous permet donc d'obtenir des nanoparticules de dioxyde de titane anatase dopées azote en une seule étape de synthèse, avec une petite taille et une faible distribution autour de la taille moyenne [157]. Enfin, le domaine d'absorption de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ en fait un candidat idéal pour toutes les applications faisant appel à l'absorption de l'énergie solaire du TiO_2 , puisqu'il conserve la structure cristallographique de base du TiO_2 anatase.

3.3 Synthèse des phases de Magnéli

Grâce à la possibilité qu'a le titane d'adopter plusieurs valences, il peut former une grande série de composés, parmi lesquels, les composés à valence mixte, dit phases de Magnéli, de formule Ti_nO_{2n-1} . Ces structures sont formées à partir du pur TiO_2 rutile, par un mécanisme de cisaillement cristallographique. Leur formation devrait pouvoir être contrôlée lors de la synthèse de dioxyde de titane par la température, la pression, ou la présence de dopants [96]. L'obtention de la phase rutile implique en pyrolyse laser une densité de puissance importante. Pour synthétiser des phases de Magnéli par cette technique, nous avons donc voulu augmenter la densité de puissance dans la zone de réaction. Trois poudres synthétisées à haute puissance sont donc présentées ici : OCTi213, OCTi223 et OCTi233. Leurs conditions de synthèse sont présentées dans le tableau 3-8.

Tableau 3-8 - Paramètres de synthèse de différentes poudres contenant des phases de Magnéli. A = Anatase ; R = Rutile ; ϵ = faible contribution.

Synthèse	Débit d'éthylène /cm ³ .min ⁻¹	Débit de gaz porteur (Ar) /cm ³ .min ⁻¹	Focalisation	Puissance Laser /W	Phases
OCTi213	800	2000	défocalisé +5 cm	1960	A+R+Ti ₄ O ₇
OCTi223	800	2000	focalisé	1950	R+Ti ₄ O ₇ + ϵ A
OCTi233	/	750	défocalisé +5 cm	1900	A+Ti ₄ O ₇ + ϵ R

3.3.1 Caractérisation cristallographique et étude des paramètres de synthèse

Si on regarde leurs diffractogrammes en figure 3.11, on voit qu'elles sont toutes trois composées d'un mélange de phases de TiO_2 , anatase ou rutile et de la phase de Magnéli Ti_4O_7 dans des proportions variables. Les phases présentes pour chaque poudre sont reportées dans le tableau 3-8.

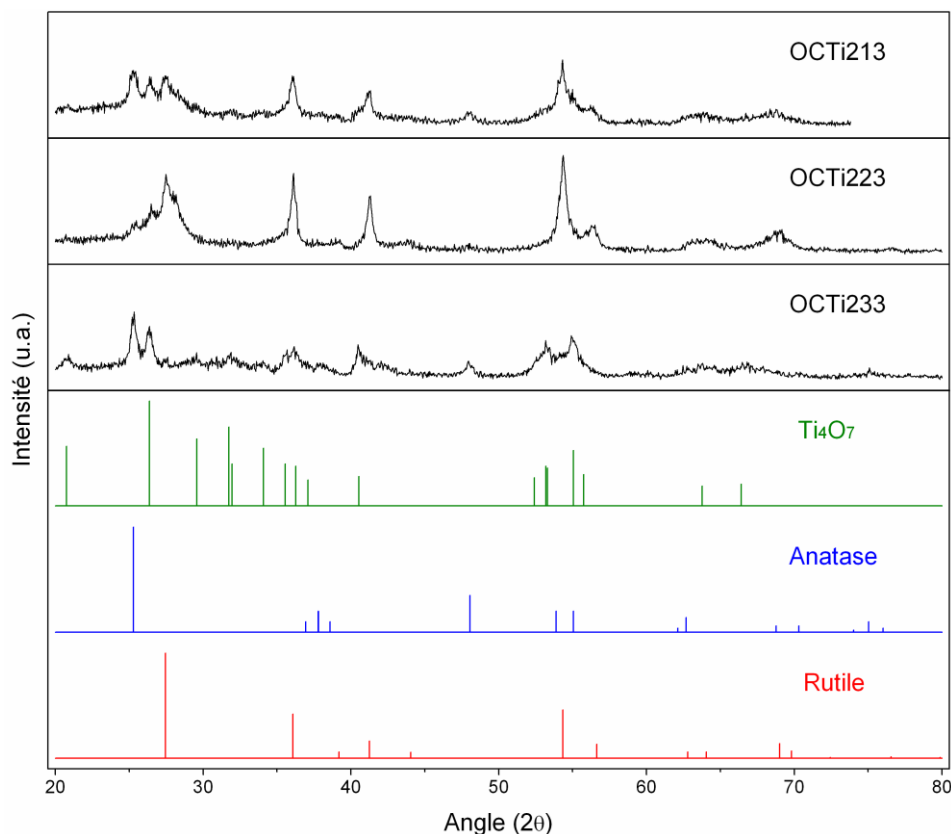


Figure 3.11 - Diffractogrammes des poudres brute de synthèse OCTi213, OCTi223 et OCTi233 contenant un mélange de phase de TiO_2 et de phase de Magnéli.

OCTi213.

Cette poudre a été synthétisée avec un débit de gaz d'entraînement très élevé de 2000 cm^3/min . La présence des phases anatase et rutile est donc attendue. La présence de la phase Ti_4O_7 indique que les conditions de synthèse sont favorables à sa formation plutôt qu'à celle du rutile. On peut comparer les poudres OCTi213 et OCTi292, qui ont été synthétisées avec les mêmes débits de gaz porteur et sensibilisateur, mais avec des densités de puissance très différentes. Pour OCTi292, la puissance laser était de 1000 W, avec un faisceau non focalisé (voir tableau 3-1), tandis que pour OCTi213, la puissance était de 1960 W avec un faisceau laser focalisé par une lentille cylindrique de distance focale 50 cm, placée à 55 cm de la buse d'injection des précurseurs. Le faisceau était donc légèrement défocalisé. Cette grande différence de densité de puissance est à l'origine de la formation de phase de Magnéli, puisque OCTi292 est composée uniquement de TiO_2 , et OCTi213 est un mélange de TiO_2 anatase et rutile et de Ti_4O_7 .

OCTi223.

Cette poudre est composée d'un mélange de rutile et de Ti_4O_7 , avec une faible composante anatase. Elle a été synthétisée dans les mêmes conditions que OCTi213 avec comme différence, un faisceau focalisé pour OCTi223 et un faisceau défocalisé pour OCTi213. Le temps de résidence des précurseurs dans la zone de réaction pour OCTi223 est donc plus élevé que pour OCTi213. Ceci explique la très faible présence d'anatase, le rutile étant la phase thermodynamiquement stable. La haute densité de puissance dans la zone de réaction explique quant à elle la formation de la phase Ti_4O_7 .

OCTi233.

Cette troisième poudre a elle aussi été synthétisée à haute puissance (1950 W), avec un faisceau laser « défocalisé », mais sans gaz sensibilisateur et avec un débit d'entraînement beaucoup plus faible. Avec ce faible débit, on s'attendrait à une poudre constituée majoritairement de rutile, (ceci est le cas pour OCTi197 (voir tableau 3-1) synthétisée sans gaz sensibilisateur, avec un faible débit d'argon). Or, il semble que la grande densité de puissance dans la zone de réaction permet à la phase de Magnéli de se substituer au rutile. La poudre est donc constituée d'un mélange d'anatase et de Ti_4O_7 , avec une très faible présence de rutile.

Encore une fois, on voit que les différents paramètres de synthèse sont imbriqués et permettent, si on peut les contrôler, d'avoir accès à des nanoparticules peu communes d'oxydes de titane. Dans le cadre de la synthèse de phases de Magnéli, la phase Ti_4O_7 est clairement identifiée grâce à la diffraction de rayons X (figure 3.11).

3.3.2 Propriétés optiques et stabilité

La caractérisation des propriétés optiques de ces phases a été effectuée sur la poudre OCTi201. Cette poudre a été synthétisée grâce au CEM et non avec le pyrosol. Pour cette raison, elle ne sera pas comparée spécifiquement aux autres synthèses. Elle a elle aussi été synthétisée avec une grande densité de puissance (puissance laser de 1910 W et faisceau « défocalisé »), un flux d'argon moyen de $1000 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, sans gaz sensibilisateur. Son diffractogramme est présenté en figure 3.12.

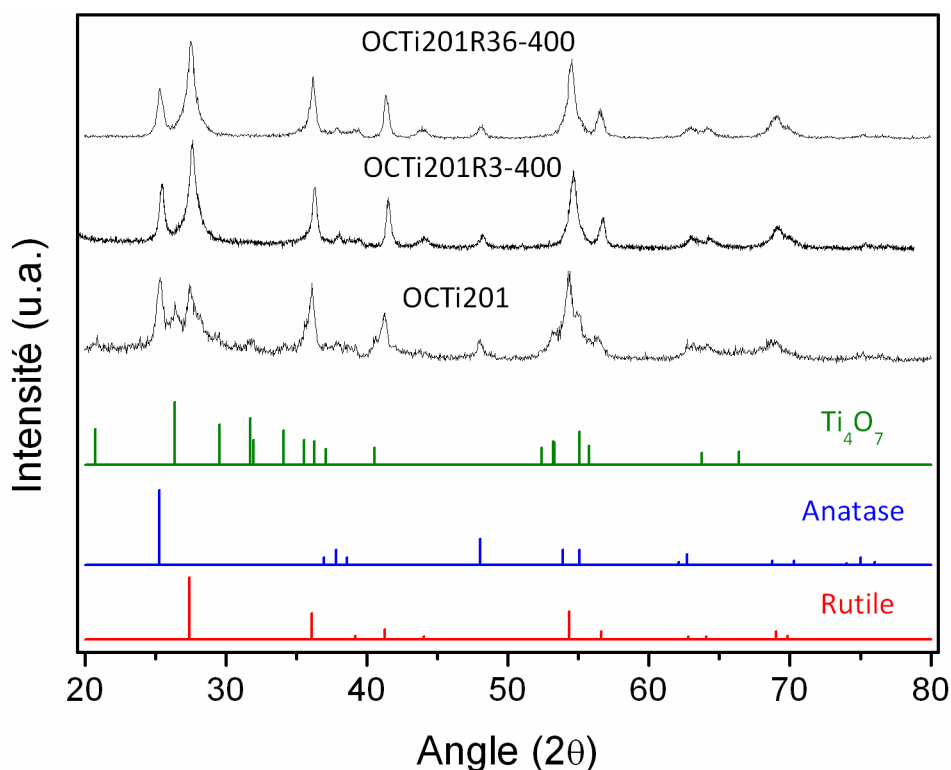


Figure 3.12 - Diffractogramme de la poudre OCTi201, contenant un mélange de phase de TiO_2 et de phase de Magnéli. Les diffractogrammes des poudres recuites pendant 3 h à 400 °C, OCTi201R3-400 et pendant 36 h à 400 °C, OCTi201R36-400 sont également présentés.

Dans ces conditions de synthèse, un mélange d'anatase, de rutile et de la phase Ti_4O_7 est obtenu. La figure 3.13 présente la photo de la poudre OCTi201.

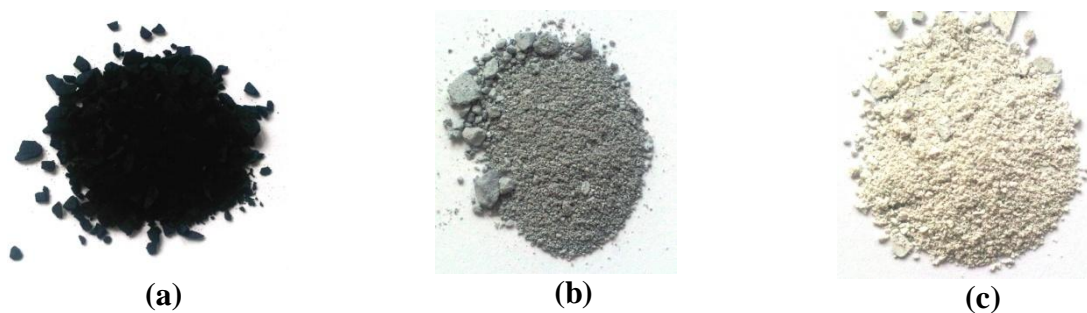


Figure 3.13 - Photos de la poudre OCTi201 contenant une phase de Magnéli avant et après traitement thermique. (a) Poudre brute de synthèse ; (b) poudre recuite sous air à 400 °C pendant 3 h ; (c) Poudre recuite sous air à 400 °C pendant 36 h.

Les phases de Magnéli sont connues pour être de couleur bleue. Cependant, cette poudre a une couleur bleue très sombre. Et comme le montre le cliché MET en figure 3.14, les nanoparticules présentent une coque de carbone autour d'elles.

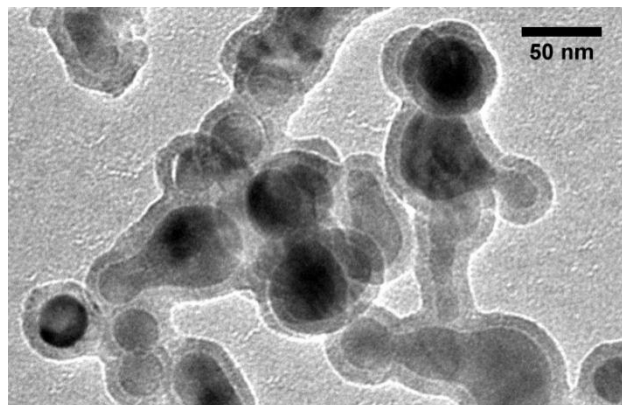


Figure 3.14 – Cliché MET de la poudre OCTi201. La coque de carbone est la partie plus claire qui apparaît autour des nanoparticules.

La couleur très sombre provient donc du carbone dans la nanopoudre. L'analyse chimique confirme en effet un taux de carbone de 27,13 % massique dans la poudre brute de synthèse. A cause de ce carbone, qui masque l'absorption UV-visible intrinsèque des oxydes de titane, il est impossible de mesurer les propriétés optiques de nos oxydes sans un traitement pour l'éliminer. Un recuit sous air synthétique à 400 °C a donc été employé pour s'affranchir du carbone.

Au bout de 3 h de recuit, la poudre a conservé une couleur bleue claire comme le montre la figure 3.13(b). L'analyse chimique révèle un taux de carbone de 0,78 % massique. Le diffractogramme de la poudre recuite présenté en figure 3.12 montre quant à lui une oxydation quasiment totale de la phase Ti_4O_7 vers le dioxyde de titane. Lorsqu'on effectue un traitement thermique sous air d'une phase de Magnéli, cette dernière va donc s'oxyder totalement en TiO_2 . Cependant, la couleur bleue qui a persisté suggère que des défauts de type Ti^{3+} résultant de la phase de Magnéli, sont encore présents dans la poudre recuite [96], [146].

Finalement, il faut recuire la poudre pendant 36 h à 400 °C sous air synthétique pour que la poudre soit blanche (voir figure 3.13(c)), avec un taux de carbone égale à 0 % massique. Le diffractogramme de la poudre OCTi201R36-400 donné en figure 3.12 montre également un mélange de dioxyde de titane anatase et rutile.

Enfin, on peut remarquer sur la figure 3.12 que la phase de Magnéli Ti_4O_7 s'oxyde en dioxyde de titane rutile et non anatase. Ce fait est encore plus marqué si l'on regarde le diffractogramme de la poudre OCTi223R3-400 comparée à celui de la poudre non recuite OCTi223 (figure 3.15). OCTi223 étant composée de rutile de Ti_4O_7 et d'une très faible proportion d'anatase, et après un recuit de 3 h à 400 °C sous air, OCTi223R3-400 est

composée de TiO_2 rutile et d'une faible proportion d'anatase. Ceci reste cohérent avec le fait que les structures cristallographiques de la phase de Magnéli Ti_4O_7 et du rutile sont proches.

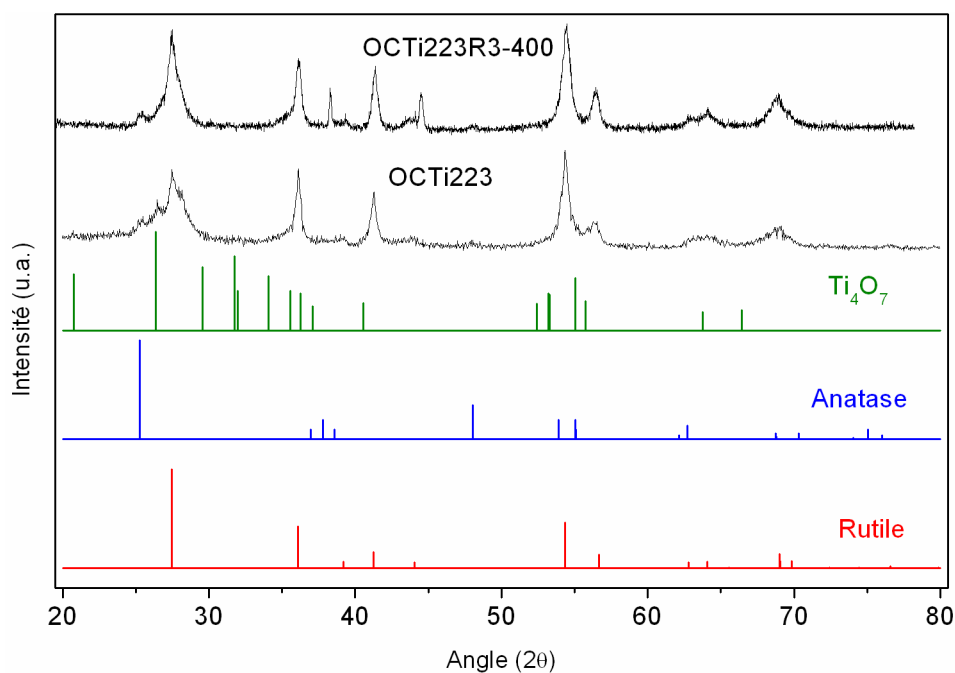


Figure 3.15 - Diffractogramme de la poudre recuite sous air OCTi223R3-400 comparée à la poudre brute OCTi223.

Au vue de la présence de carbone dans les poudres brutes et de l'oxydation rapide des phases de Magnéli en dioxyde de titane lors du recuit d'élimination du carbone, les propriétés optiques de ces phases synthétisées par pyrolyse laser sont difficilement mesurables. Les spectres d'absorption UV-visible des poudres recuites à 400 °C pendant 3 ou 36 h ont tout de même été effectués (figure 3.16).

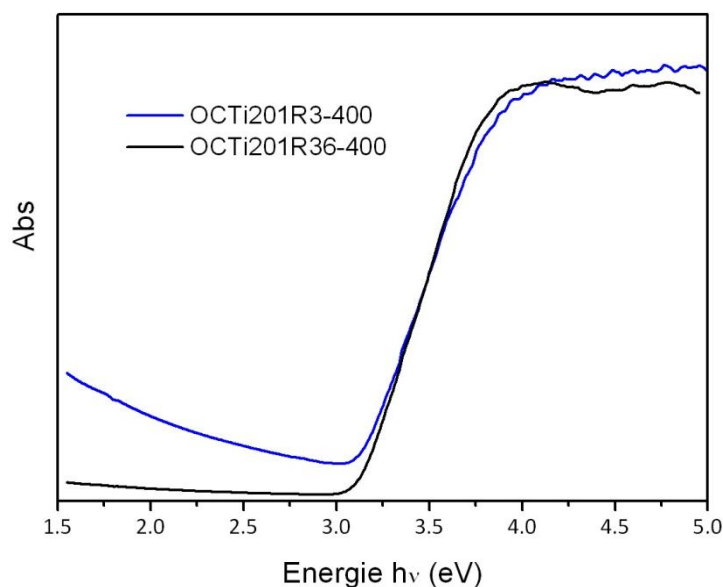


Figure 3.16 - Courbes d'absorption UV-Visible des recuits de la poudre OCTi201 présentant une phase de Magnéli.

Le spectre d'absorption de la poudre recuite pendant 36 h présente un seuil d'absorption à 3,12 eV qui vient du mélange des structure TiO_2 anatase et rutile (voir figure 3.12).

La poudre recuite pendant 3h00 présente quant à elle un seuil d'absorption un peu décalé, à 3,05 eV. Mais dans la région entre 3 et 1,5 eV, on observe une augmentation de l'absorption pour la poudre recuite 3 h, qui lui confère sa coloration bleue. Les états résiduels Ti^{3+} dans les poudres recuites peuvent donc permettre au dioxyde de titane d'avoir une absorption dans le domaine du visible. Ce résultat avait déjà été observé pour les phases de Magnéli [96].

3.3.3 Bilan

En conclusion, des phases de Magnéli de type Ti_4O_7 peuvent être synthétisées par pyrolyse laser, en une seule étape. Une optimisation des paramètres de synthèse devrait permettre de l'obtenir en tant qu'unique phase, par exemple en augmentant légèrement le temps de résidence dans la zone de réaction, en défocalisant le faisceau, tout en conservant une température élevée, en augmentant le débit de gaz sensibilisateur.

A cause de la décomposition du précurseur et de la formation de carbone autour des nanoparticules, les propriétés optiques des phases de Magnéli formées ne peuvent être mesurées directement. Cependant, on peut observer l'influence de la présence résiduelle de défauts de sous-stœchiométrie. Ceux-ci conduisent à un seuil d'absorption UV-visible à plus faible énergie (à plus grandes longueurs d'ondes) par rapport au TiO_2 classique et une absorption sur le domaine bleu du visible.

3.4 Dopage des phases de Magnéli et formation de TiO₂-II

Nous avons vu dans les paragraphes 3.2 et 3.3 qu'il est possible d'une part, de doper les nanoparticules de dioxyde de titane à l'azote et d'autre part, de former des phases moins réduites, les phases de Magnéli. Ces deux types de composés présentent tout deux une absorption dans le domaine du visible. Dans ce paragraphe, nous avons donc essayé de combiner la réduction des oxydes de titane, au dopage à l'azote pour observer l'effet sur la cristallographie et les propriétés optiques.

Dans le paragraphe 3.2, les dioxydes de titane dopés azote sont formés grâce à l'ajout d'un flux d'ammoniac pendant la synthèse. Tandis que dans le paragraphe 3.3, les phases de Magnéli sont obtenues grâce à une densité de puissance élevée dans la zone de réaction.

Pour synthétiser des phases de Magnéli dopées à l'azote, nous avons envisagé une autre approche : employer l'ammoniac à la fois comme un agent réducteur et comme une source d'azote pour le dopage. Et pour que l'effet réducteur s'exprime, nous avons augmenté le temps de résidence des précurseurs dans la zone de réaction. C'est dans ce cadre que la poudre OCTi281 (tableau 3-9) a été synthétisée.

Tableau 3-9 - Paramètres de synthèse de la poudre OCTi281.

Synthèse	Débit d' NH_3 / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	Débit de gaz porteur (Ar) / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	Focalisation	Puissance Laser /W
OCTi189	50	2000	défocalisé +5 cm	910
OCTi281	40	500	défocalisé +5 cm	1050

3.4.1 Composition chimique et cristallographie

OCTi281 a été synthétisée dans des conditions de densité de puissance laser et de quantité d'ammoniac comparable à OCTi189. Cependant le débit de gaz porteur est beaucoup moins élevé, ce qui permet d'obtenir un temps de réaction plus long. Au contraire de OCTi189 qui est une poudre verte, avec un faible taux de carbone de 1,35 % massique, OCTi281 présente un taux de carbone élevé de 18,66 % massique et a une couleur noire, comme le montre la figure 3.17. Ceci peut s'expliquer par une décomposition plus importante des chaînes carbonées du précurseur.

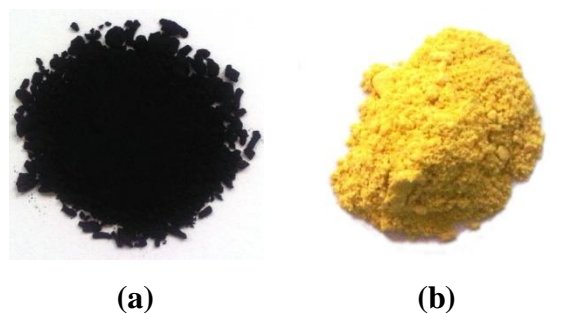


Figure 3.17 - Modification de l'aspect de la poudre OCTi281 après un traitement thermique. (a) Poudre brute de synthèse, (b) poudre après un recuit de 3h à 400 °C.

Le taux d'azote dans les deux poudres se trouve lui aussi modifié, puisque le temps de réaction des produit de décomposition du précurseur avec l'ammoniac est plus long. Le pourcentage massique d'azote dans la poudre OCTi281 est donc plus élevé et égal à 2,19 % par rapport à un taux d'azote dans la poudre OCTi189 de 1,1 % massique (voir tableaux 3-9 et 3-10).

Tableau 3-10 - Composition chimique et caractéristiques de la poudre OCTi281 avant et après un recuit de 3 h à 400 °C et comparaison avec les composition d'OCTi189. A = Anatase ; R = rutile ; O = Orthorhombique.

Poudre	Phases	Couleur	Gap	Taux de	Taux
				Carbone	d'Azote
				%massique	%massique
OCTi189	A	Verte	/	1,35	1,1
OCTi281	A+ Ti ₃ O ₅	Noire	/	18,66	2,19
OCTi281R3-400	A+R+O	Jaune	2,23–2,91	0,08	0,61

En ce qui concerne les phases cristallographiques synthétisées, la poudre OCTi281 présente un diffractogramme complexe donné en figure 3.18.

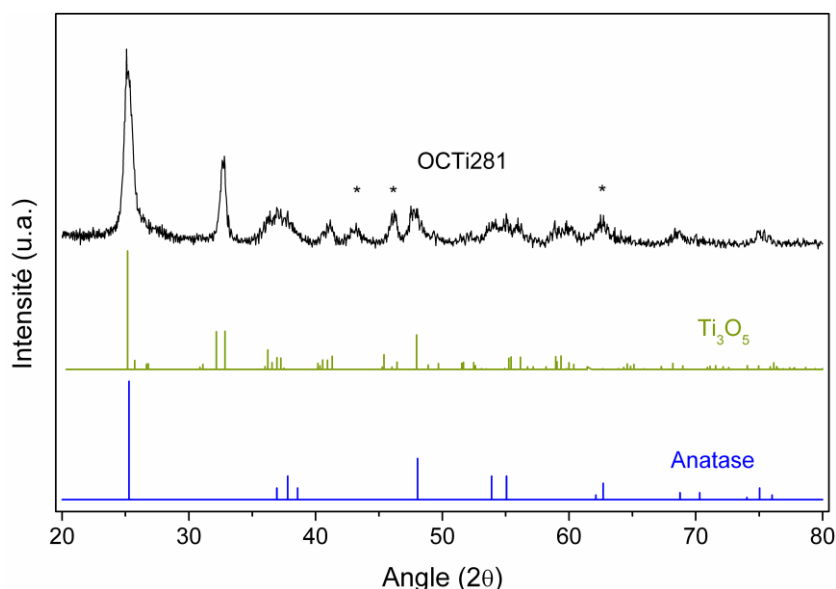


Figure 3.18 - Diffractogramme de la poudre OCTi281. Les pics marqués d'une étoile restent non attribués à ce jour.

L'indexation des pics montre qu'elle se compose d'une phase TiO_2 anatase. Mais un grand nombre de pics supplémentaires ne correspond pas aux trois phases basses pressions du TiO_2 , anatase, rutile ou brookite. Une attribution possible correspond à la phase de Magnéli $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ [170]. Cette phase peut être obtenue par réduction de l'anatase à haute température [171]. Le temps de résidence étant allongé par rapport à OCTi189, qui conduit à la formation de la seule phase anatase, l'ammoniac a donc bien servi à la réduction de l'anatase vers la phase $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$.

On voit donc que différentes phases de Magnéli peuvent être synthétisées selon les conditions de synthèse employées. Dans le paragraphe 3.3, la phase Ti_4O_7 a été obtenue par cisaillement de la phase rutile, grâce à une densité de puissance élevée. Ici, la phase plus réduite Ti_3O_5 est obtenue par réduction de l'anatase grâce à l'ajout d'ammoniac.

3.4.2 Propriétés optiques et stabilité

Dans le but d'éliminer le carbone présent dans l'échantillon OCTi281, il a subi un recuit sous air synthétique de 3 h à 400°C . Après ce traitement thermique, la poudre a une couleur jaune vif et l'analyse chimique indique un taux de carbone qui est bien proche de zéro, et égal à 0,07 % massique et un taux d'azote qui a lui aussi diminué et qui est égal à 0,61 % massique. Ces résultats sont reportés dans le tableau 3.10. La couleur de la poudre après ce traitement thermique (voir figure 3.17(b)) reflète bien le fait que l'on obtienne un dopage azote.

Le diffractogramme de la poudre recuite a donc été enregistré et est présenté en figure 3.19.

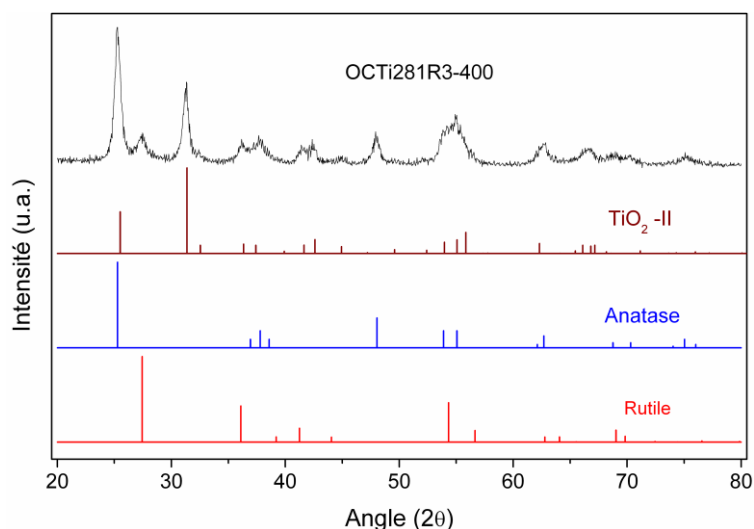


Figure 3.19 – Diffractogramme de la poudre OCTi281R3-400.

Lors du recuit sous air synthétique, la cristallographie de la poudre OCTi281 a beaucoup évolué et le diffractogramme résultant est de prime abord assez surprenant. Les pics présents correspondent à un mélange de TiO_2 anatase, rutile ainsi qu'une troisième phase correspondant au $\text{TiO}_2\text{-II}$, de structure cristallographique orthorhombique, type $\alpha\text{-PbO}_2$. Ce résultat est étonnant puisque la phase $\text{TiO}_2\text{-II}$ est une phase du dioxyde de titane obtenue habituellement à très haute pression (au dessus de 2GPa) à partir de la phase rutile [172].

L'explication se trouve en fait sur le diffractogramme de la poudre non encore recuite qui présente une phase $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$. En effet, l'observation des structures des phases $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et $\text{TiO}_2\text{-II}$ montre que les plans atomiques $(110)_\alpha$ de $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ et $(101)_\text{II}$ de $\text{TiO}_2\text{-II}$ sont cohérents [171], c'est-à-dire que les relations d'orientations dans ces deux plans montrent que les familles de directions cristallographiques $[110]_\alpha$ et $[001]_\alpha$ de la phase $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ sont parallèles aux familles de plans respectivement $[010]_\text{II}$ et $[101]_\text{II}$ de la phase $\text{TiO}_2\text{-II}$ avec dans ces deux plans, un désaccord cristallographique sur les paramètres de maille qui n'excède pas 4,4 %. I.E. Grey et son équipe [171] ont montré que l'oxydation à pression ambiante de la phase $\alpha\text{-Ti}_3\text{O}_5$ conduit à la formation de la phase $\text{TiO}_2\text{-II}$ par une reconstruction cristallographique à l'état solide.

Nous avons donc déterminé les propriétés optiques d'OCTi281R3-400. Le spectre d'absorption UV-visible modifié est présenté en figure 3.20.

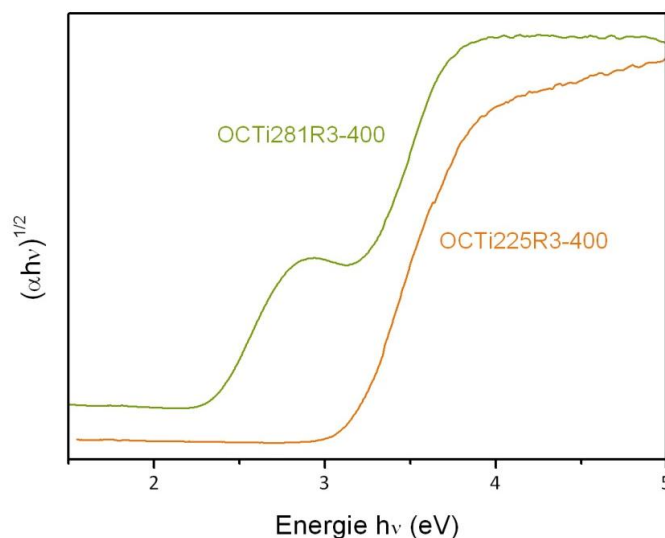


Figure 3.20 - Courbes modifiées $(\alpha h\nu)^{1/2}$ de l'absorbance α de la poudre OCTi281R3-400, comparée à celui de la poudre OCTi225R3-400.

La courbe d'absorption présente un premier seuil d'absorption très décalé par rapport à celle du TiO_2 anatase ou rutile situé à 2,23 eV. Cette absorption se situe dans la région du visible et correspond à un dioxyde de titane dopé azote. La courbe présente également un deuxième seuil d'absorption à plus haute énergie que le premier situé à 2,91 eV, limitrophe aux régions UV et Visible. Ce gap optique est plus bas que celui que l'on attend pour un dioxyde de titane anatase ou rutile et correspond vraisemblablement au gap de la phase $\text{TiO}_2\text{-II}$, qui à ma connaissance, n'est pas répertorié dans la littérature.

3.4.3 Bilan

La synthèse des phases de Magnéli dopées à l'azote est possible grâce à la pyrolyse laser. De plus, il est clair que la voie de synthèse influe sur les phases de Magnéli obtenues. Encore une fois, ces phases étant instables à l'oxydation, le recuit d'élimination du carbone (nécessaire pour la mesure des propriétés optiques) conduit à l'oxydation totale en dioxyde de titane. Cependant, selon la phase de Magnéli initiale, l'oxydation va conduire à des phases de dioxyde de titane différentes. En l'occurrence, la phase $\text{TiO}_2\text{-II}$ (structure columbite) a été obtenue après recuit. Cette étude montre donc qu'il est possible de synthétiser la phase $\text{TiO}_2\text{-II}$ dopée azote sous formes de nanoparticules et à pression atmosphérique. Finalement, les propriétés optiques de cette phase dopée montrent que son seuil d'absorption optique se situe dans le visible.

3.5 Conclusion du chapitre

Grâce à la technique de pyrolyse laser et à la possibilité de faire varier les paramètres thermodynamiques (temps et température) et chimiques (atmosphère réductrice) de la réaction, nous avons réussi à synthétiser plusieurs oxydes de titane et oxydes de titane dopés azote, sous forme de nanoparticules.

Dans un premier temps, les phases de dioxyde de titane, anatase et rutil ont pu être synthétisées dans des proportions variables, de 5 à 95 %. Du point de vue des propriétés optiques, ces nanoparticules présentent les gaps classiques du TiO_2 , dans la région des ultra-violets, de 3,0 eV pour le rutil et 3,2 eV pour l'anatase.

Afin de décaler le seuil d'absorption de ces oxydes vers la région du visible, deux voies ont été envisagées, d'une part le dopage des nanoparticules avec de l'azote et d'autre part, la formation de sous oxydes de titane tels que les phases de Magnéli.

Le dopage à l'azote se fait en une seule étape de synthèse, en ajoutant un flux d'ammoniac. Les nanoparticules formées sont des nanoparticules d'anatase dopées azote ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$) et présentent alors une couleur jaune et un seuil d'absorption dans le visible.

La formation de la phase de Magnéli Ti_4O_7 se fait grâce à une densité de puissance élevée, sa structure correspond à un cisaillement de la maille de rutil. Son oxydation conduit à la reformation de la phase rutil mais la présence de défauts résiduels de type Ti^{3+} donne à ces nanoparticules une couleur bleue et une absorption sur le domaine du visible.

Enfin, en employant la propriété réductrice de l'ammoniac, la formation de la phase de Magnéli Ti_3O_5 s'est fait par réduction de la phase anatase à puissance modérée. De façon originale, l'oxydation de cette phase conduit à la phase orthorhombique $\text{TiO}_2\text{-II}$ qui se forme normalement à haute pression. La présence d'ammoniac lors de la synthèse conduit également à l'insertion d'azote dans les nanoparticules. La poudre a donc une couleur jaune vif et présente un seuil d'absorption dans le visible, décalé par rapport aux nanoparticules d'anatase dopées azote.

Pour la synthèse des phases de Magnéli, on peut ajouter qu'elles sont toujours mélangées avec des phases de TiO_2 . Ceci peut être expliqué par un gradient de concentration de précurseur, de vitesse et de température dans la zone de réaction (entre le milieu et la périphérie et entre la sortie de la buse et le milieu du faisceau laser). En effet, l'écoulement aérodynamique est difficilement contrôlable et conduit à des profils de vitesse de précurseurs et de puissance laser en sortie de buse.

Le principal résultat est la possibilité de décaler le seuil d'absorption du TiO_2 jusque dans la région du visible en conservant ou en modifiant la structure cristallographique du TiO_2 . L'emploi de ces nanoparticules pourra donc être envisagé pour les nombreuses applications du dioxyde de titane faisant intervenir l'absorption de l'énergie solaire.

Chapitre 4

ynthèse et caractérisation de la phase Ti(O,N)

Plan du chapitre

- 4.1 Synthèse et caractérisation structurale.
 - 4.1.1 Caractérisation cristallographique
 - 4.1.2 Caractérisation morphologique
 - 4.1.3 Rôle de l'azote
 - 4.1.2 Rôle du Carbone
- 4.2 Caractérisation électronique.
 - 4.2.1 Etude par Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)
 - 4.2.2 Etude par Microscopie Electronique et Spectroscopie de Perte d'Energie Electronique
 - 4.2.3 Bilan
- 4.3 Evolution et stabilité thermique
 - 4.3.1 Evolution de la cristallographie et de la composition chimique
 - 4.3.2 Evolution de la structure électronique
 - 4.3.3 Bilan
- 4.4 Etude XAS des nanocristaux de Ti(O,N)
 - 4.5.1 XANES
 - 4.5.2 EXAFS
 - 4.5.3 Bilan
- 4.5 Propriétés optiques
- 4.6 Conclusion du chapitre

4.1 Synthèse et caractérisation structurale.

Nous avons vu en chapitre 3 la possibilité d'aller vers des phases réduites d'oxyde de titane, qui possèdent des propriétés optiques différentes de celles du TiO₂. Nous avons donc cherché à former des oxydes de titane plus réduit encore que les phases de Magnéli pour étudier leurs propriétés optiques, toujours dans le but d'obtenir une absorption dans la région des longueurs d'ondes du visible. Pour cela, lors des synthèses nous avons augmenté le flux d'ammoniac afin d'obtenir cette fois-ci un effet réducteur.

Nous avons donc exploré une gamme de débit d'ammoniac de 100 à 2500 cm³/min. Les synthèses ont été réalisées par le système pyrosol, avec un flux d'argon constant et égal à la valeur moyenne de 750 cm³/min. La puissance laser est elle aussi gardée constante à 1010 ± 10 W, avec une lentille cylindrique en configuration horizontale défocalisée de + 5 cm par rapport au centre de la buse d'injection des précurseurs. L'influence du rapport entre le précurseur de titane et l'ammoniac, soit $\frac{Masse_{TTIP}}{Volume_{NH_3}}$ (noté par la suite m(TTIP)/V(NH₃)) a été étudié, en mesurant la masse de TTIP entraînée par heure. Le tableau 4.1 récapitule 8 synthèses différentes faisant intervenir des taux élevés d'ammoniac.

Tableau 4.1 - Synthèse d'oxydes de titane réduits. Les conditions de synthèse d'OCTi281 sont rappelées.

Synthèse	Débit NH ₃ /cm ³ .min ⁻¹	Débit TTIP / g.h ⁻¹	m(TTIP)/V(NH ₃) /g.L ⁻¹
OCTi217	1000	2,37	0,039
OCTi219	2500	9,27	0,062
OCTi215	1000	4,51	0,075
OCTi211	1000	5,49	0,091
OCTi214	1000	6,36	0,106
OCTi227	500	15,52	0,517
OCTi186	100	5,73	0,956
OCTi226	100	19,57	3,262
OCTi281	40	10,92	4.55

4.1.1 Caractérisation cristallographique.

La figure 4.1 montre les diffractogrammes obtenus pour ces poudres. Dans un premier temps, l'identification des pics obtenus par diffraction des rayons X indique que dans la majorité des cas, la seule phase synthétisée est un monoxyde de titane TiO de structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC) de type NaCl (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). Ce composé est une solution solide de titane et d'oxygène qui possède un très vaste domaine d'existence sur le diagramme de phase Ti-O (voir figure 1.8). Ce composé sera donc noté TiO_x , avec $0,75 < x < 1$.

Ceci indique que l'ammoniac a bien joué son rôle de réducteur, puisqu'il est possible d'obtenir un oxyde de titane de valence inférieure à 4 malgré la stabilité chimique du dioxyde de titane (grâce à l'affinité élevée du titane pour l'oxygène). On peut comparer les conditions de synthèse de ces différentes poudres avec celles d'OCTi281. OCTi281 a été synthétisée avec un débit d'ammoniac assez faible de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$. Cela représente un débit d'ammoniac au moins 12,5 fois moins important que pour les poudres OCTi217, OCTi219, OCTi215, OCTi211, OCTi214 et OCTi227. Ces six dernières poudres ne présentent en DRX que la phase TiO_x tandis qu'OCTi281 présente un mélange de phase de TiO_2 et de phase de Magnéli Ti_3O_5 (phase légèrement réduite par rapport à TiO_2). Grâce au débit important d'ammoniac, il est donc possible d'obtenir un effet réducteur beaucoup plus important dans le milieu réactionnel et la formation de monoxyde de titane plutôt que de phases de Magnéli.

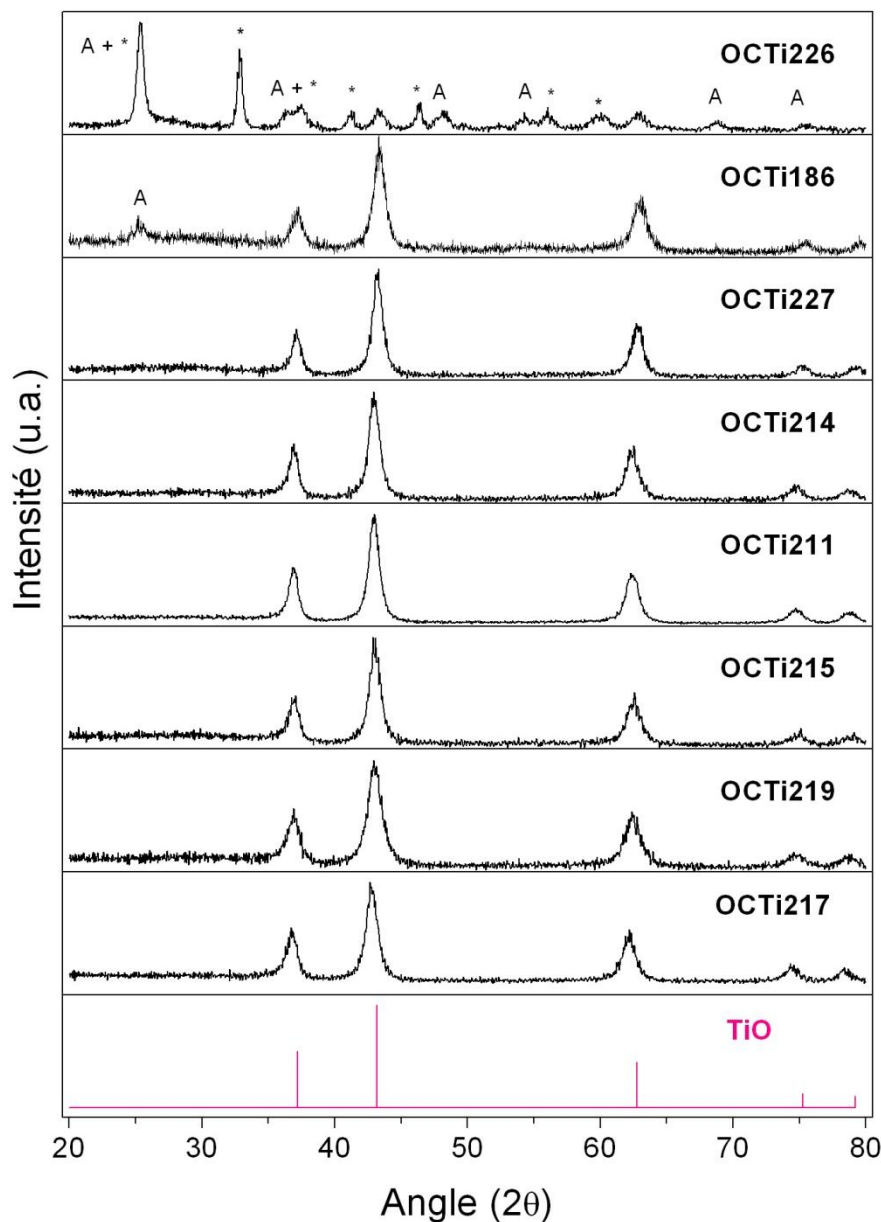


Figure 4.1 – Diffractogrammes des poudres synthétisées avec des débits élevés et variables d’ammoniac. Chaque diffractogramme est normalisé par rapport au pic le plus intense. La notation « A » représente la phase anatase et la notation « * », la phase TiO_3O_5 .

Pour supporter cette observation, on constate également que si le débit d’ammoniac diminue trop, comme pour OCTi186 et OCTi226, des phases plus oxydées se forment. OCTi186, synthétisée avec 6 L/h d’ NH_3 , présente une très faible proportion d’anatase. OCTi226, également synthétisée avec un débit d’ NH_3 de 6 L/h, présente quant à elle un mélange de TiO , de TiO_2 anatase et de Ti_3O_5 . La différence entre les synthèses de ces deux phases provient du débit de TTIP, qui est la source de titane et d’oxygène. En effet, la synthèse d’OCTi226 a été effectuée avec un débit de TTIP environ 3,4 fois plus élevé que la synthèse d’OCTi186, ce qui

représente un rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$ de 0,956 g/L pour OCTi186 et de 3,262 g/L pour OCTi226. On comprend donc que quand ce rapport augmente trop (quand le volume d'ammoniac est faible par rapport à la masse de TTIP), la réduction n'est pas assez importante et l'on observe la formation de phases moins réduites du diagramme de phase Ti-O.

Dans un deuxième temps, on remarque que la position des pics de diffraction de la phase TiO n'est pas strictement identique pour toutes les poudres. Cela indique que le paramètre de maille a de cette phase cubique varie selon les synthèses. On peut le déterminer grâce à la position du pic de diffraction le plus intense, c'est à dire le pic (200) de la phase TiO_x (voir chapitre 2). La figure 4.2 présente l'évolution de la position du pic (200) de la phase CFC déterminés à partir des diffractogrammes pour les différentes poudres synthétisées et l'évolution du paramètre de maille avec le rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$.

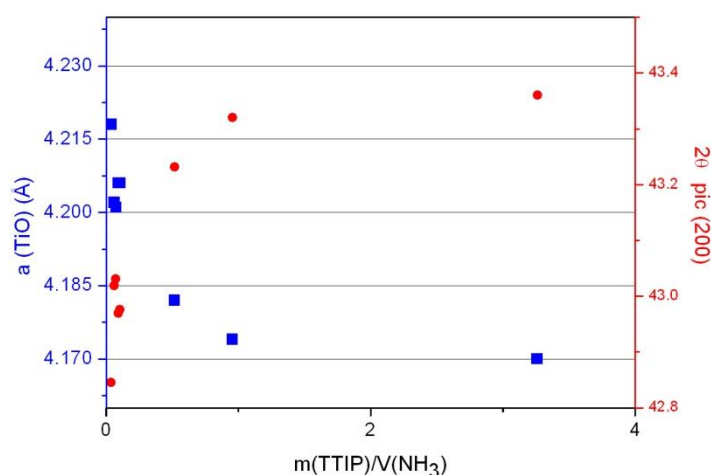


Figure 4.2- Variation du paramètre de maille a de la phase TiO_x (carrés bleus) et de la position du pic (200) de la phase CFC (ronds rouges) selon le rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$.

La figure 4.2 montre clairement que la position du pic de diffraction (200) (et dans le même temps, tout les pics de la phase) se décale vers des valeurs plus élevées quand le rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$ augmente, c'est-à-dire quand la teneur relative en azote augmente. Ce décalage en angle correspond à une diminution de la valeur du paramètre de maille. Selon Andersson *et al.* [93], la variation du paramètre de maille de la phase TiO_x correspond à une modification de la valeur de x . En particulier, quand x augmente de 0,716 à 1,250, a diminue de 4,197 à 4,170 Å, avec $a = 4,182$ Å pour $x = 0,995$.

Le fait d'augmenter le rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$ équivaut à une diminution de la quantité d'ammoniac par rapport à celle de TTIP, soit à une augmentation de la pression partielle d'oxygène dans le milieu puisque le TTIP en est la source. Moins l'apport en ammoniac est important, plus le paramètre de maille est grand et donc plus la proportion en oxygène x dans

la phase TiO_x est élevée. Enfin si la pression partielle d'oxygène est trop élevée par rapport à la quantité d'ammoniac, on observe la formation de phases plus oxydées que TiO_x (ce qui est le cas pour OCTi186 et OCTi226, qui présentent notamment la phase TiO_2 anatase, de paramètres de maille $a = 3,78520 \text{ \AA}$ et $c = 9,5139 \text{ \AA}$). Finalement, c'est bien le rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$ qui contrôle la formation de la phase TiO_x .

4.1.2 Caractérisation morphologique

La microscopie électronique en transmission nous a permis de caractériser la morphologie des différentes poudres synthétisées. Un exemple de cliché pour OCTi211 et la distribution en taille correspondante sont présentés en figure 4.3. Des mesures par la méthode BET ont également été réalisées pour déterminer la surface spécifique des nanoparticules synthétisées. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4.2.

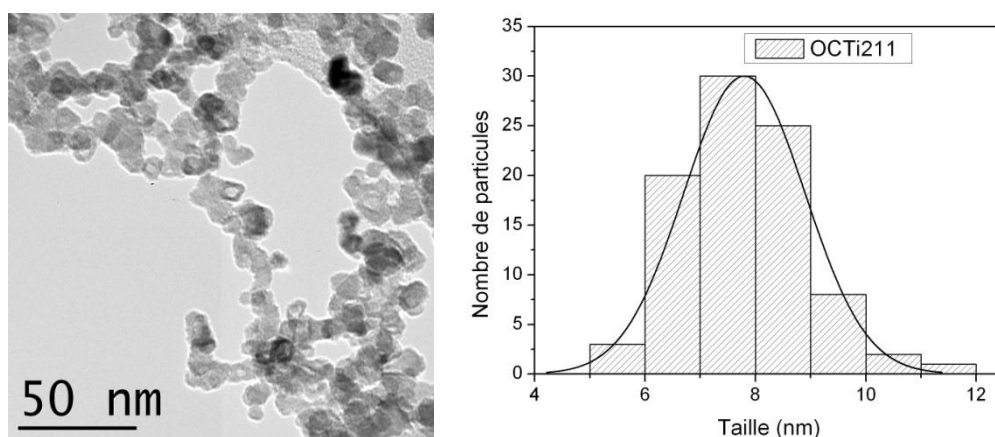


Figure 4.3 - Clichés MET et distribution en taille pour la poudre OCTi211.

Tableau 4.2 - Taille moyenne des nanoparticules synthétisées avec un débit élevé d'ammoniac mesurées à partir des clichés MET.

Poudre	$m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3) \text{ /g.L}^{-1}$	Taille moyenne des particules /nm
OCTi217	0,039	7,00
OCTi219	0,062	6,05
OCTi215	0,075	7,40
OCTi211	0,091	7,80
OCTi214	0,106	7,72
OCTi227	0,517	7.98
OCTi186	0,956	8,40
OCTi226	3,262	8,92

Dans un premier temps, on constate que la taille moyenne des nanoparticules est faible pour toutes les différentes synthèses, elle va de 6 à 9 nm. La figure 4.4 montre l'évolution de la taille des particules en fonction du rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$.

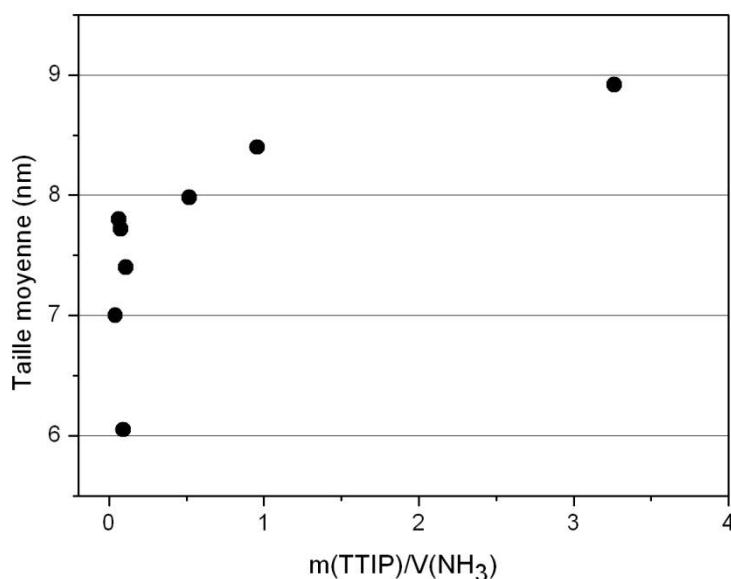


Figure 4.4 – Variation de taille moyenne des nanoparticules avec le rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$.

Cette figure montre que lorsque la quantité de NH_3 augmente, la taille des nanoparticules diminue avec en parallèle, la surface spécifique qui augmente. Ceci confirme les premières observations (voir chapitre 3.2) sur les synthèses réalisées en présence d'un flux de NH_3 , qui permettaient d'obtenir des nanoparticules plus petites, grâce à un affaiblissement de la liaison Ti-O du TTIP créée par l'attaque de NH_3 et donc une augmentation du nombre de germes de TiO_x , catalysée par l'ammoniac [169].

4.1.3 Rôle de l'azote

Comme vu précédemment (chapitre 3), l'ajout d'ammoniac durant la synthèse induit un dopage à l'azote des nanoparticules. Mais qu'en est-il dans ce cas où le débit d'ammoniac est nettement supérieur ?

Le tableau 4.3 donne les résultats du dosage de l'azote contenu dans les différentes poudres.

Tableau 4.3 - Taux d'azote, d'oxygène et de carbone des poudres de TiO_x en fonction du rapport m(TTIP)/V(NH₃). Les « x » indiquent que ces mesures n'ont pas pu être effectuées.

Poudre	m(TTIP)/V(NH₃) /g.L⁻¹	Taux d'azote %massique	Taux d'oxygène %massique	Taux de carbone %massique
OCTi217	0,039	18,2	x	1,416
OCTi219	0,062	8,7	28,7	1,672
OCTi215	0,075	13,3	19,8	1,248
OCTi211	0,091	14,75	17,26	1,029
OCTi214	0,106	16,4	17,4	1,215
OCTi227	0,517	11,04	18,98	6,891
OCTi186	0,956	11,5	x	3,862
OCTi226	3,262	3,05	28,11	17,927

L'analyse chimique confirme donc que l'ammoniac a eu pour effet d'incorporer de l'azote dans les poudres. Hormis la poudre OCTi226, les poudres contiennent toutes un taux d'azote massique supérieur à 10%. Ce taux est bien trop élevé pour correspondre à un simple dopage des nanoparticules. Pour OCTi226, qui est composé des phases anatase et Ti₃O₅, on retrouve un taux d'azote plus faible, qui peut correspondre au dopage de ces phases, rencontré aux paragraphes 3.2 et 3.4.

Dans les systèmes ternaires métal-oxygène-azote, même à très haute température la réaction de l'azote avec ces oxydes est peu importante ou négligeable tant que la pression partielle d'oxygène dans le système n'est pas abaissée jusqu'à une valeur suffisamment faible. Et selon Granier [127] une façon pratique d'abaisser la pression partielle d'oxygène dans un système est d'opérer en présence d'un réducteur. Or, il se trouve qu'ici, le réducteur employé pour aboutir au monoxyde de titane, est également une source d'azote.

Il se peut donc que les nanoparticules formées, de structure cristallographique CFC, ne correspondent pas une simple phase monoxyde de titane présentant un dopage à l'azote (qui serait en site interstitiel), mais à un composé plus complexe, de titane, d'oxygène et d'azote.

Et, si l'on se réfère au diagramme ternaire Ti-O-N (voir figure 1.11), les nanoparticules formées correspondraient en fait à une solution solide ternaire, de l'oxygène et de l'azote dans le titane : Ti(O,N) ou TiO_xN_y. En effet, cette phase a elle-aussi une structure cristallographique CFC de type NaCl.

Le paramètre de maille a_{TiN} de la phase TiN est égal à 4,2417 Å, tandis que le paramètre de maille a_{TiO} de la phase TiO est plus petit (4,1850 Å). Les paramètres de maille mesurés pour

nos oxydes varient entre ces deux valeurs pour les poudres composées uniquement de la phase CFC (OCTi217, OCTi219, OCTi215, OCTi211, OCTi211 et OCTi227). On observe finalement que plus le taux d'azote augmente (plus la pression partielle d'oxygène diminue), plus le paramètre de maille est grand et proche de celui de TiN. Et, selon Granier, sur le diagramme de phase ternaire Ti-O-N, « *du côté oxyde*, la substitution de l'oxygène par l'azote s'accompagne d'une rapide augmentation du paramètre de maille ».

Pour les poudres synthétisées avec un rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$ plus grand, c'est-à-dire avec une concentration en oxygène plus importante dans le milieu réactionnel, le paramètre de maille devient plus petit que celui de TiO, ce qui reste cohérent avec une oxydation plus importante d'une phase TiO_x qui serait donc non stœchiométrique, c'est-à-dire avec x supérieure à 1 [93].

Ces observations sont cohérentes avec la formation d'une solution solide Ti(O,N).

Mais cela n'exclut pas la possibilité d'avoir formé un mélange de phase TiO et TiN. En effet, ces deux phases possèdent la même structure cristallographique, donc les mêmes pics de diffraction de rayons X. Leurs paramètres de maille étant très proches et celui de la phase TiO_x variant avec x , sur un diffractogramme de rayons X il serait possible de les confondre. Il est donc nécessaire de déterminer la nature exacte des liaisons Ti-O et Ti-N au sein de notre matériau.

4.1.4 Rôle du Carbone

Les poudres synthétisées dans des conditions très réductrices ne font pas exception quant à la présence de carbone provenant de la décomposition du précurseur. Le tableau 4.3 donne les teneurs en carbone mesurées par analyse chimique pour les différentes poudres étudiées. La quantité de carbone est assez faible pour les poudres contenant uniquement la phase TiO. Globalement, le taux de carbone dans les poudres augmente lorsque le rapport $m(\text{TTIP})/V(\text{NH}_3)$ augmente, avec pour OCTi227 une teneur plus élevée, car cette poudre a été synthétisée avec débit de TTIP très élevé de 15,52 g/h. La teneur en carbone dans les poudres est donc reliée aux conditions de décomposition des chaînes carbonées du TTIP.

Mais si dans des conditions telles de réduction la formation d'une solution solide Ti(O,N) est envisageable, qu'en est-il de la nature du carbone contenu dans les poudres ? En effet, le carbure de titane TiC a également une structure cristallographique CFC de type NaCl. Afin d'étudier l'éventuelle formation de nanoparticules isolées de TiO, TiN, TiC ou d'une solution solide Ti(O,C), des caractérisations plus poussées ont été effectuées.

4.2 Caractérisation électronique.

Pour répondre aux questions soulevées précédemment sur la nature des différentes liaisons Ti-O, Ti-N et Ti-C, une étude de la structure électronique de notre matériau a été menée sur la poudre OCTi227 (dont les caractéristiques sont présentées dans le paragraphe 4.1), qui semble se composer uniquement de la phase CFC et qui possède une teneur en azote et en carbone assez élevée. Dans ce but, les techniques spectroscopiques d’XPS et d’EELS couplé à la microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) ont été employées.

4.2.1 Etude par Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Le spectre XPS global de la poudre OCTi227 est donné en figure 4.5.

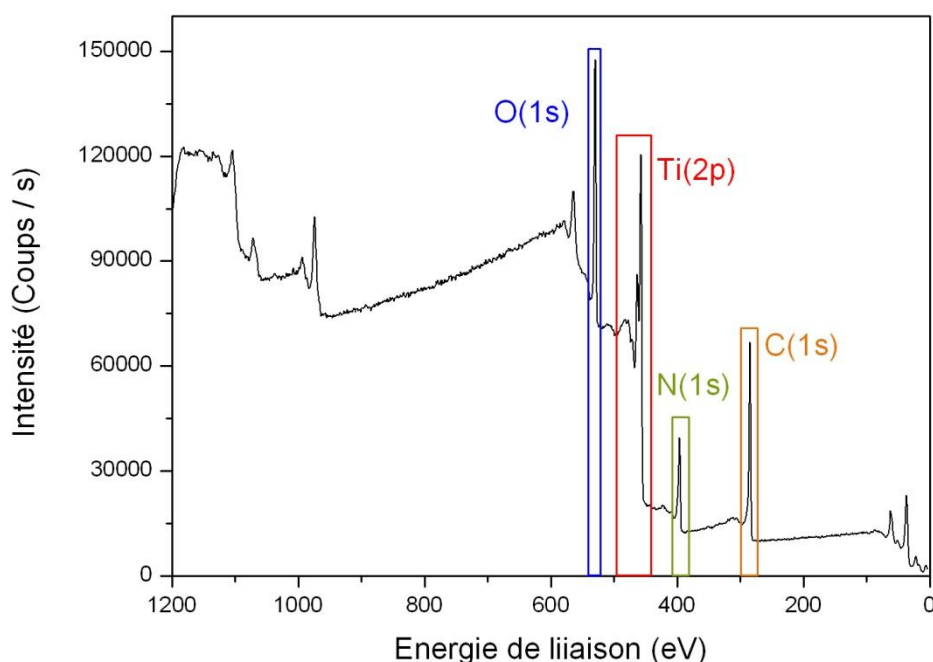


Figure 4.5 – Spectre XPS global de la poudre OCTi227. Les régions correspondantes au niveaux de cœur Ti(2p), C(1s), O(1s) et N(1s) sont encadrées.

Le spectre global nous montre que les éléments Titane, Carbone, Azote et Oxygène sont bien présents dans l'échantillon. De plus, il permet de vérifier qu'aucun autre élément n'est présent. Les spectres XPS des niveaux de cœur Ti(2p), C(1s), O(1s) et N(1s) ont alors été enregistrés. Les spectres présentés par la suite ont tous été recalés en énergie par rapport au niveau de cœur de l'or, Au(4f) grâce à un échantillon d'or mesuré en même temps que notre échantillon.

Niveau de cœur C(1s).

Pour déterminer la nature du carbone formé lors de la synthèse d'OCTi227, nous avons mesuré son spectre XPS au niveau de cœur 1s du carbone, présenté en figure 4.6.

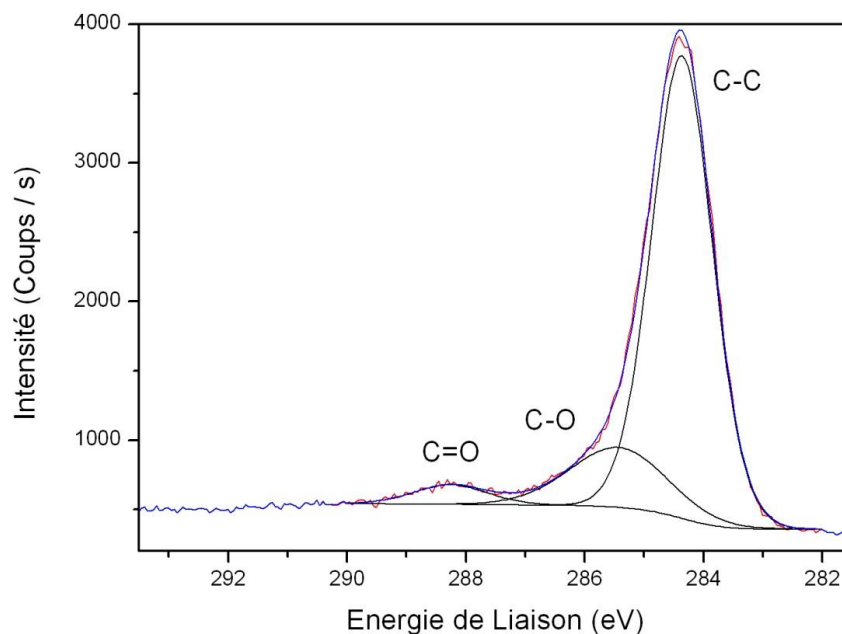


Figure 4.6 - Spectre XPS du niveau de cœur C(1s) d'OCTi227.

Le spectre XPS du niveau C(1s) peut être décomposé en trois pics situés à 284,36 eV, 285,44 eV et 288,25 eV, qui ont tous trois une grande largeur à mi-hauteur.

Les énergies de ces trois pics correspondent à des liaisons C-C, C-O et C=O respectivement [173]. Le spectre XPS du niveau C(1s) est donc la signature de carbones (de type sp^2 et sp^3), appartenant à des chaînes de carbone amorphe et non graphitique et des carbones liés à la vapeur d'eau en surface. Pour éliminer la possibilité d'avoir formé un carbure de titane, nous avons mesuré le spectre XPS au niveau de cœur 1s du carbone d'un échantillon commercial de carbure titane TiC (Fluka, référence 89480). Son spectre XPS est présenté en figure 4.7. Sa structure cristallographique a également été déterminée par DRX et elle est donnée en annexe II.

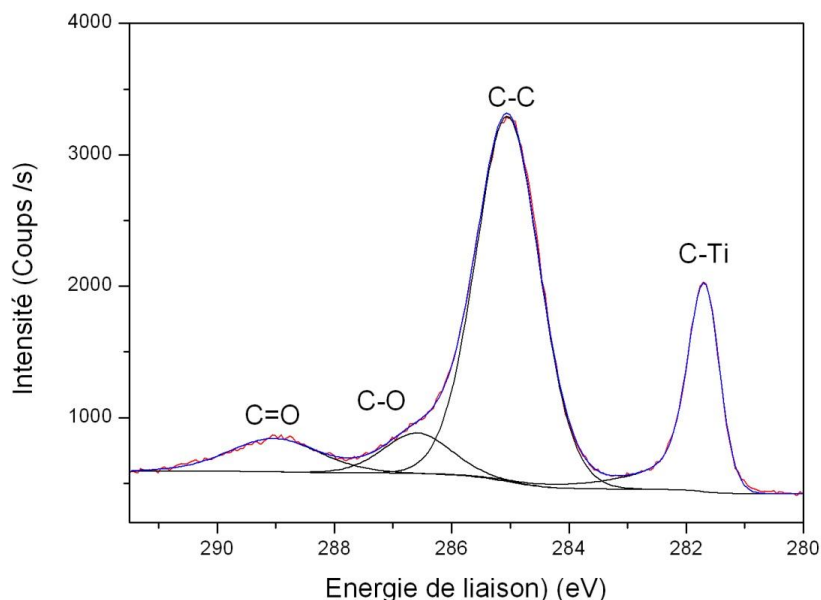


Figure 4.7 - Spectre XPS du niveau de cœur C(1s) de la poudre commercial TiC.

Cet échantillon commercial possède une structure CFC de type NaCl, identique à celle de nos composés (voir annexe II). Le spectre XPS de son niveau de cœur C(1s) peut être décomposé en 4 composantes situées à 281,72 eV, 285,04 eV, 286,56 eV et 289,04 eV. Les trois pics situés aux énergies de liaison les plus élevées ont des largeurs à mi-hauteur importantes et correspondent à des carbones sp^3 et des carbones liés à des oxygènes, de manière identique aux trois pics observés dans le cas d'OCTi227. Mais le premier pic, situé à très basse énergie, possède une largeur à mi-hauteur très faible, de 0,6 eV, qui correspond bien à une liaison de type métallique, c'est à dire à une liaison Ti-C [173].

Ce pic métallique étant absent dans le cas de nos oxydes, on peut donc dire qu'il n'y a pas eu la formation de nanoparticules de carbure de titane lors de la synthèse. Mais la position du carbone au sein de notre matériau n'est pas encore définie, d'une part, la présence de nanoparticules de carbone amorphe n'est pas exclue et d'autre part, il se peut que le carbone soit à l'intérieur des nanoparticules, en sites interstitiels par exemple.

Niveau de cœur N(1s).

Le spectre XPS décomposé du niveau de cœur N(1s) est présenté en figure 4.8. Il se compose de 4 pics dont les énergies sont situées entre 396,0 et 400,0 eV.

Selon les auteurs et les méthodes de synthèse employées, l'attribution des pics correspondant aux oxynitrides de titane et au-delà, le lien entre ces différentes contributions de l'azote avec les propriétés optiques et surtout photocatalytiques, sont sujets à débat.

Un récapitulatif de ces attributions proposé par S.H. Lee *et al.*, [174] est donné en figure 4.9. Globalement, lorsque le degré d'oxydation de l'azote augmente (c'est-à-dire quand l'électronégativité des espèces dans son environnement augmente), la densité électronique environnante diminue, ce qui produit une augmentation de son énergie de liaison. Et dans le nitrure de titane TiN, la liaison N-Ti correspond à une énergie de 395,1 eV [175].

Pour notre composé, l'interprétation suivante peut donc être proposée : les deux premiers pics, situés à 396,0 eV et 396,8 eV sont attribués à une substitution de l'oxygène par l'azote dans un réseau globalement Ti-O.

La deuxième composante située à une énergie de liaison de 398,4 eV correspond à une liaison plus oxydée, soit une liaison de type N-Ti-O.

Enfin le quatrième pic situé à une énergie de liaison de 399,7 eV est dû à de l'azote en sites interstitiels.

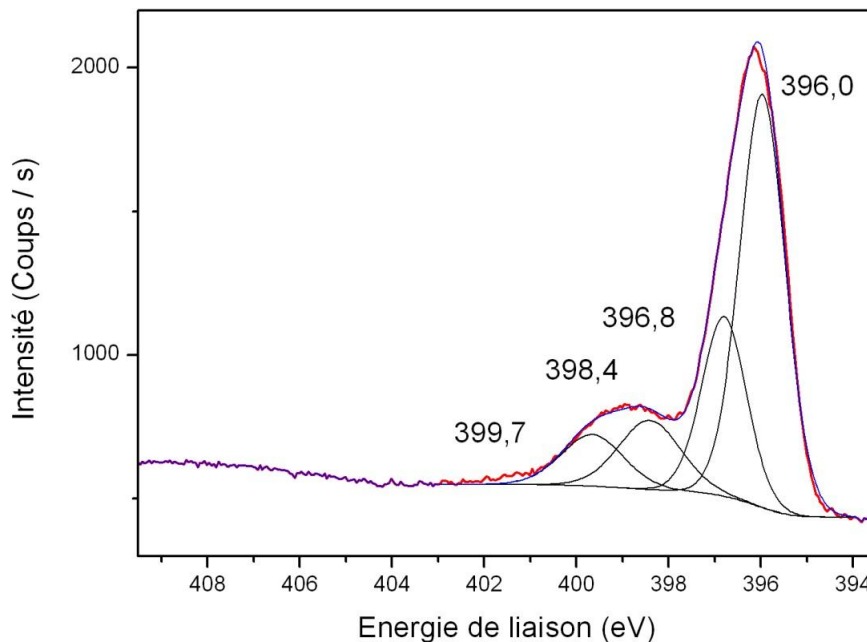


Figure 4.8 - Spectre XPS décomposé du niveau de cœur N(1s) d'OCTi227.

Pour appuyer cette attribution, les largeurs à mi hauteur (FWHM) de ces quatre composantes sont répertoriées dans le tableau 4.4. Pour les contributions qui sont attribuées à de l'azote en substitution, la FWHM est faible et environ égale à 1,2 eV. Par contre, pour les contributions attribuées à de l'azote plus oxydé, la FWHM augmente et est égale à 1,65 eV. Cette différence dans la FWHM des pics est liée au caractère plus ou moins métallique des liaisons [162] et pour les liaisons les plus « métalliques », on retrouve bien une FWHM plus faible.

Tableau 4.4 - Résultat de la décomposition du niveau de cœur N(1s) d'OCTi227.

Energie de liaison /eV	FWHM /eV	Attribution
396,0	1,21	N Substitution
396,8	1,18	
398,4	1,65	N-Ti-O
399,7	1,65	N Interstitiel

Enfin pour exclure la formation de nanoparticules de nitrure de titane « pur », un échantillon commercial de TiN (Sigma Aldrich, référence 595063) a été étudié. Son diffractogramme est donné en annexe II et montre qu'il présente une structure CFC de type NaCl. Il peut donc être comparé à notre matériau. Le spectre du niveau de cœur N(1s) est présenté en figure 4.10. Il peut être décomposé en 5 composantes. Les énergies de liaison et largeurs à mi hauteur, ainsi que l'attribution des pics correspondants sont données dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 - Résultat de la décomposition du niveau de cœur N(1s) de la poudre commercial TiN.

Energie de liaison /eV	FWHM /eV	Attribution
395,4	0,75	N-Ti
396,0	0,81	N Substitution
396,9	0,81	
398,4	1,65	N-Ti-O
400,04	1,85	N Interstitiel

Preparation method	Binding energy (eV)	Doping (bonding) species	References
Sputtering in N ₂ (40%)/Ar	396.2 399.4 402.4	Substitutional N Interstitial NO or substitutional NO ₂ Adsorbed N at the surface	Asahi and Morikawa [7]
Sputtering in N ₂ (40%)/Ar and annealed at 823 K in N ₂	395.6 398.4 399.4 402.5	Substitutional N Interstitial N or substitutional NO Interstitial NO or substitutional NO ₂ Adsorbed N at the surface	
Wet method Sol-gel synthesis	400.0 397 Above 399	NO Substitutional N Interstitial N	
Sputtering Chemical method and calcined at 673 K Mechanical mixing and annealed at 773 K (powder)	396.5 398.2 395.9 398.4 400.5	Substitutional N N-Ti-O Substitutional N N-Ti-O Ti-N-O	Diwald et al. [37] Sathish et al. [26] Rengifo-Herrera et al. [30]
Mechanical mixing and annealed at 673 K (powder)	399.7 402	Interstitial N Adsorbed NO and NO ₂	
Laser deposition with calcination	395.9, 396.1, 396.2, 396.4 399.6 401.9	Substitutional N Interstitial N Adsorbed N ₂	
Sputtering with various air flow ratios	396.5 (A-2) 396.2 (A-3) 399.8 (A-4) 398.7 (A-5) 400.5 (A-6) 401.4 (A-7) 401.3 (A-8)	Substitutional N Interstitial N (or interstitial NO) Substitutional NO (or N-Ti-O) Ti-N-O Adsorbed N (or NO, NO ₂)	Mi et al. [31] This work

Figure 4.9 - Attributions des pics de niveau de cœur N(1s) pour des oxydes de titane dopés azote selon [174].

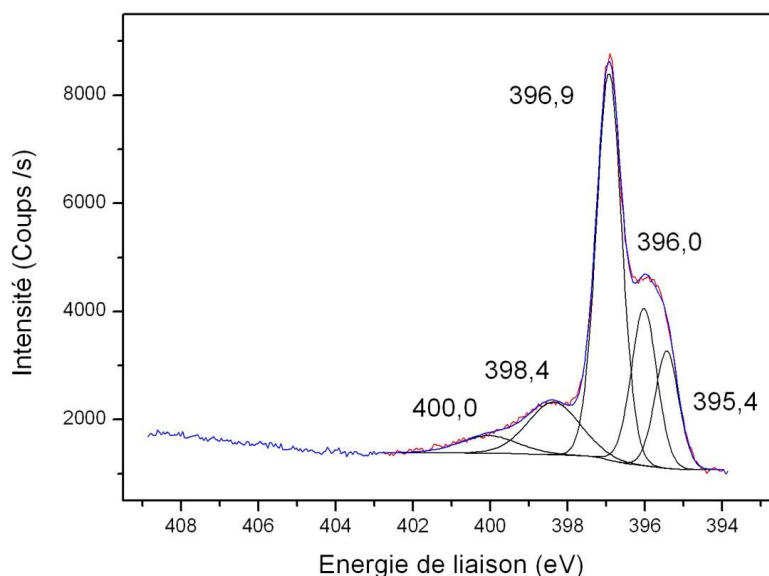


Figure 4.10 - Spectre XPS du niveau de cœur N(1s) de la poudre commerciale TiN.

Le pic à plus basse énergie de liaison, 395,4 eV, est significatif de la liaison N-Ti dans le nitrure de titane. Les quatre pics à plus haute énergie de liaison (de 396,0 à 400,4 eV) reçoivent une attribution identique à celle d'OCTi227, à savoir des liaisons N-Ti de plus en plus oxydées. Cette apparente teneur en oxygène très élevée vient de la très forte affinité du titane pour l'oxygène. Les échantillons de TiN se couvrent en effet d'une fine couche d'oxyde [99]. La poudre commerciale ayant une taille de grains inférieure ou égale à 3 μm et la profondeur sondée par XPS dans ce type de matériau étant de l'ordre de 12-15 nm, le spectre présenté représente donc essentiellement la surface des grains.

En conclusion, le pic caractéristique du nitrure de titane qui n'apparaît pas dans le spectre de notre matériau nous permet d'exclure la possibilité d'avoir formé des nanoparticules de nitrure de titane.

Niveau de cœur Ti(2p).

Le spectre XPS décomposé du niveau de cœur Ti(2p) est présenté en figure 4.11. Il est composé de massifs principaux qui correspondent aux deux sous-niveaux du titane, Ti(2p_{1/2}) et Ti(2p_{3/2}) à plus basse énergie de liaison. Le rapport des aires des pics $\frac{2p_{3/2}}{2p_{1/2}}$ est égal à 2,07 et correspond donc bien au rapport des sections efficaces de ces deux sous-niveaux (égal à 2).

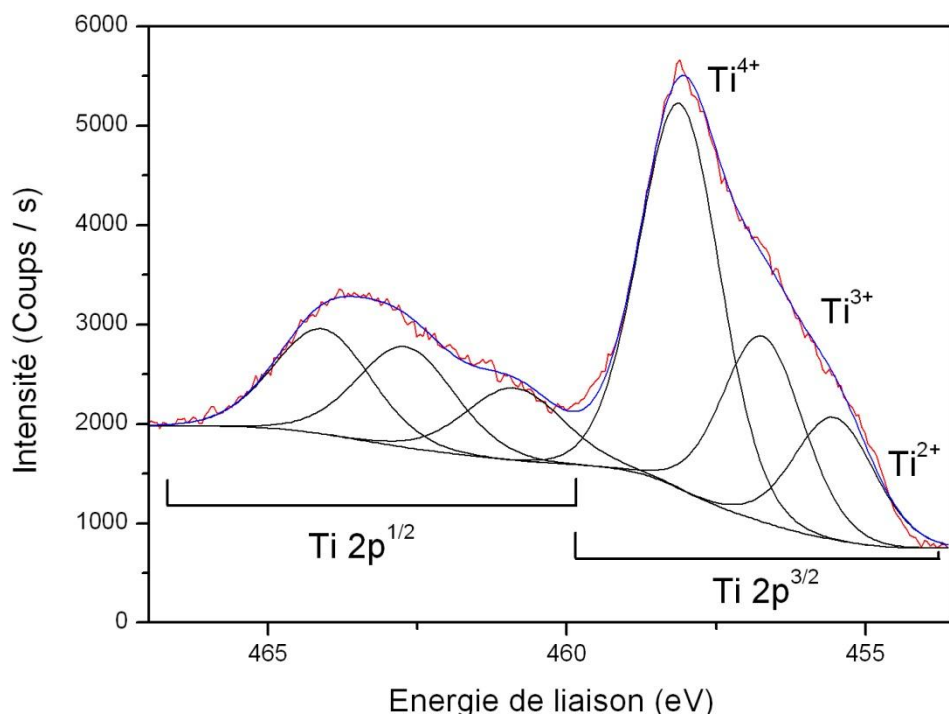


Figure 4.11 – Spectre XPS du niveau de cœur Ti(2p) d'OCTi227.

Chaque composante peut elle-même être décomposée de manière identique, en 3 pics distincts de largeur à mi hauteur identique. Le résultat de la décomposition est donné dans le tableau 4.6. La déconvolution des deux composantes Ti(2p_{1/2}) et Ti(2p_{3/2}) recevant la même origine, par la suite seule celle de la composante majoritaire, Ti(2p_{3/2}), sera détaillée.

Les trois pics de la composante Ti(2p_{3/2}) sont interprétés en termes de différence de degré d'oxydation. En effet, selon l'environnement électronique du titane, son énergie de liaison va varier.

Ainsi, dans le TiO₂ cristallisé elle est égale à $459,0 \pm 0,2$ eV [137], [176]. Dans le TiO₂ amorphe, cette énergie de liaison diminue et est égale à 458,0 eV [177]. L'énergie de la liaison Ti-N dans le nitrure de titane est quant à elle de $455,0 \pm 0,2$ eV [137], [177]. Dans un matériau de type monoxyde de titane, l'énergie de la liaison Ti-O est située à $455,5 \pm 0,4$ eV [106], [161]. Dans le cas d'oxynitrides de titane Ti(O,N), l'énergie de liaison du titane correspond à une énergie de liaison plus faible, puisque la valence du titane est réduite. Elle est intermédiaire entre celle de TiO₂ et de TiN. Cette énergie de liaison est égale à $456,5 \pm 0,2$ eV [137], [177]. Enfin notons que l'énergie de liaison d'un titane de valence 3+ dans un environnement d'oxygène (liaison de type Ti₂O₃) est située à $456,8 \pm 0,1$ eV [106], [161].

Dans ces conditions, l'interprétation suivante peut être donnée de notre déconvolution. Le pic à plus basse énergie de liaison (455,5 eV) correspond à une valence faible du titane, autour de 2+, ce qui correspond à un titane dans un environnement TiO. Le pic d'énergie de liaison

intermédiaire, 456,7 eV, correspond probablement à une valence mixte, autour de 3+, c'est à dire à un titane dans un environnement Ti(O,N). La phase d'oxynitride de titane Ti(O,N) CFC peut également accommoder un grand nombre de lacunes dans son sous-réseau de titane et/ou d'oxygène [14], [127]. Le pic d'énergie de liaison intermédiaire pourrait donc également correspondre à la présence de lacunes d'oxygène autour de l'atome de titane. Enfin, le troisième pic, d'énergie de liaison plus élevée (458,1 eV) correspond à un titane de valence plus élevée. Si l'on se réfère à l'article de Lu *et al.* [177], il pourrait s'agir d'une contribution de dioxyde de titane amorphe. La mesure de diffraction de rayons X de la poudre OCTi227 (figure 4.1) ne révélant pas la présence d'une autre phase d'oxyde ou d'oxynitride de titane, cette attribution semble la plus raisonnable. Cependant, l'XPS ne nous permet pas de localiser ces différentes espèces du titane au sein du matériau.

Tableau 4.6 - Résultat de la décomposition du niveau de cœur Ti(2p) d'OCTi227.

Niveau	Energie de liaison /eV	FWHM /eV	Attribution
2p _{3/2}	455,5	1,66	Ti ²⁺
	456,7	1,66	Ti ³⁺
	458,1	1,66	Ti ⁴⁺
2p _{1/2}	460,9	2	Ti ²⁺
	462,7	2	Ti ³⁺
	464,1	2	Ti ⁴⁺

Niveau de cœur O(1s).

Le spectre XPS du niveau de cœur O(1s) d'OCTi227 est présenté en figure 4.12. Il peut être décomposé en trois composantes situées à des énergies de liaisons de 529,7 eV, 530,7 eV et 531,9 eV. L'attribution des pics issus de la décomposition du signal du niveau de cœur O(1s) dans le cas d'oxynitrides ou de dioxyde de titane réduit a elle aussi été étudiée par de nombreux auteurs. L'énergie de la liaison Ti-O dans le dioxyde de titane est généralement donnée à $530,8 \pm 0,2$ eV [174], [178]. P. Madhu Kumar *et al.* qui ont étudié des dioxydes de titane réduits en surface [161], ont montré que la réduction du dioxyde de titane conduit à l'apparition d'un pic à plus basse énergie. Enfin, tous les auteurs sont d'accord pour donner l'énergie d'une liaison de type O-Ti-N comme étant de $532,0 \pm 2$ eV [174], [176], [178].

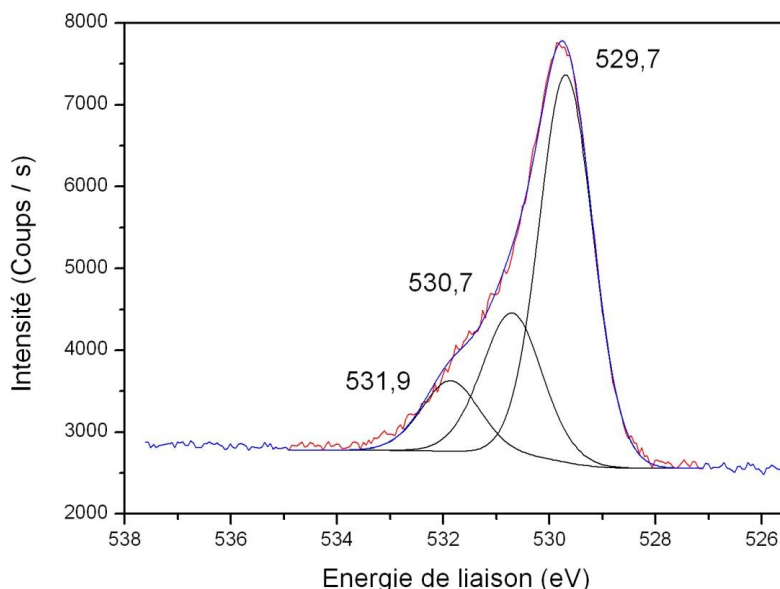


Figure 4.12 - Spectre XPS du niveau de cœur O(1s) d'OCTi227.

Nos trois composantes correspondent donc à différents environnements de l'oxygène. Le premier pic situé à une énergie de liaison de 529,7 eV, correspond à l'oxygène dans un environnement O-Ti-O de type TiO (et non TiO₂). Le deuxième pic situé à une énergie de liaison de 530,7 eV peut être relié à la composante du titane Ti⁴⁺ et doit être représentatif d'oxygène dans un environnement O-Ti-O de type TiO₂. Enfin le troisième et dernier pic, à une énergie de liaison de 531,9 eV correspond aux liaisons O-Ti-N (ou O-N-Ti) de l'oxygène dans un environnement « azoté ». Une deuxième attribution possible pour ce pic serait liée à la présence de groupements hydroxydes dus à la vapeur d'eau en surface des nanoparticules [173].

Bande de Valence (BV)

Enfin, le spectre XPS d'OCTi227 dans la région de la bande de valence a été enregistré. Il est présenté en figure 4.13. Il peut se décomposer en deux massifs principaux, le premier, de faible intensité, situé entre -0,65 et +1 eV et le second, d'intensité plus élevée, situé entre +1 et +9 eV environ. Le premier massif (-0,65 à +1 eV) correspond aux états majoritairement issus des orbitales Ti(3d). Le deuxième (+1 à +9 eV) est principalement issu des orbitales O(2p) ou N(2p) [112].

Les deux massifs sont séparés par un pseudo gap (densité d'états quasi nulle). D'après Graciani *et al.* il devrait correspondre à un faible gap p-d qui varie selon la teneur en oxygène dans le TiN_{1-x}O_x CFC [136]. On remarque également que le niveau de Fermi coupe la bande Ti(3d). On peut donc supposer qu'OCTi227 possède un caractère métallique.

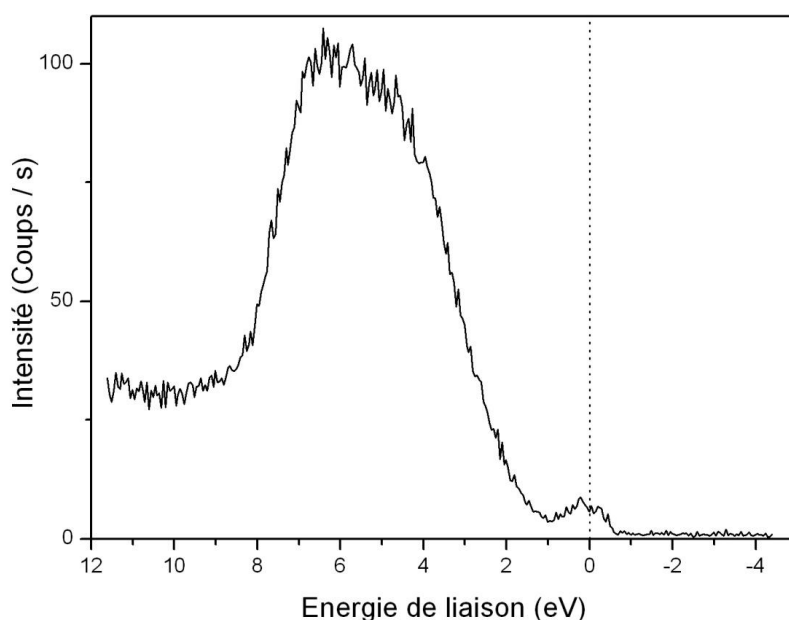


Figure 4.13 - Bande de Valence d'OCTi227. Le trait en pointillés indique le niveau de Fermi.

Les mesures d'XPS nous ont permis de déterminer la nature des liaisons du titane, de l'azote de l'oxygène et du carbone. Ainsi, on a pu déterminer l'absence de liaisons de type carbure de titane et l'existence de différentes espèces de l'azote. De plus, le titane se présente sous plusieurs valences et notamment une valence 4 qui correspondrait à un dioxyde de titane, bien que la diffraction de rayons X ne laisse entrevoir la présence que d'une seule phase. Cette étude a fait l'objet d'une publication, donnée en annexe III.

Cependant cette technique ne nous permet pas de déterminer la distribution spatiale du carbone de l'azote et de l'oxygène, afin de statuer quant à l'homogénéité des nanoparticules.

4.2.2 Etude par Microscopie Electronique et Spectroscopie de Perte d'Energie Electronique

La cartographie élémentaire de l'échantillon OCTi227 a été obtenue à l'échelle nanométrique, avec une taille de sonde de 0,5 nm et une résolution énergétique de 0,5 eV. Trois zones expérimentales sont présentées dans ce paragraphe.

La figure 4.14(a) présente une image de fond noir annulaire à grand angle (HAADF) d'une première zone de l'échantillon. En rouge, est encadrée la zone de 15 x 23 pixels sur laquelle le signal EELS a été enregistré (chaque pixel correspondant à l'enregistrement d'un spectre). Le temps d'acquisition de chaque spectre était de 20 ms. Le spectre EELS moyen sur cette zone est présenté en figure 4.14(b).

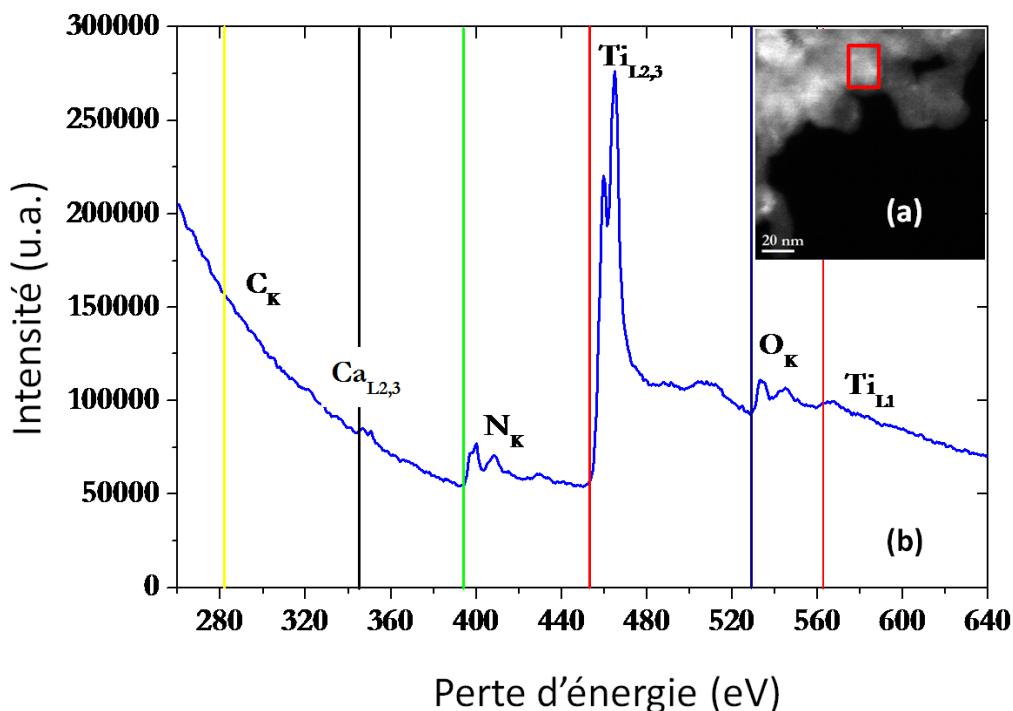


Figure 4.14 - (a) Image HAADF de la zone sondée. Le cadre rouge délimite la zone balayée pour l'acquisition d'une imagerie spectrale de 15 x 23 pixels. (b) Spectre EELS moyen sur cette zone, extrait de l'image spectrale. Les seuils présents sont indiqués par des traits placés à leur début. Les seuils K de l'oxygène et de l'azote, le seuil L_{2,3} du titane ainsi que le seuil L_{2,3} du calcium sont visibles. Le seuil K du carbone est difficilement discernable du fond continu.

Le spectre EELS moyen confirme la présence des trois éléments attendus, titane, oxygène et azote. Sur cette imagerie spectrale, le carbone est quant à lui quasiment absent. De manière plus inattendue, le seuil L_{2,3} du calcium est détecté. Bien que l'intensité du signal de calcium apparaisse élevée, sa concentration n'en est pas pour autant élevée puisque la section efficace d'ionisation du seuil L_{2,3} du calcium est élevée en comparaison de celles des seuils C-K, Ti-L_{2,3} et O-K. L'allure du seuil K du carbone pour les pixels où le calcium est détecté suggère que le calcium est présent sous forme de carbonate [179]. Il se peut donc que notre échantillon ait subi une pollution au calcium, probablement due à la verrerie employée.

La figure 4.15 présente une image HAADF d'une deuxième zone sur laquelle a été enregistré le signal EELS. Ce dernier a été acquis sur une carte de 128 x 128 pixels. Le temps d'acquisition de chaque spectre était de 15 ms, pour limiter la dose électronique sur l'échantillon et évaluer ainsi la composition chimique locale des nanoparticules en limitant les dégâts d'irradiation. Les cartographies élémentaires extraites à partir du signal EELS pour le

titane (seuil $L_{2,3}$), le calcium (seuil $L_{2,3}$), l'azote (seuil K), l'oxygène (seuil K) et le carbone (seuil K) sont également présentées.

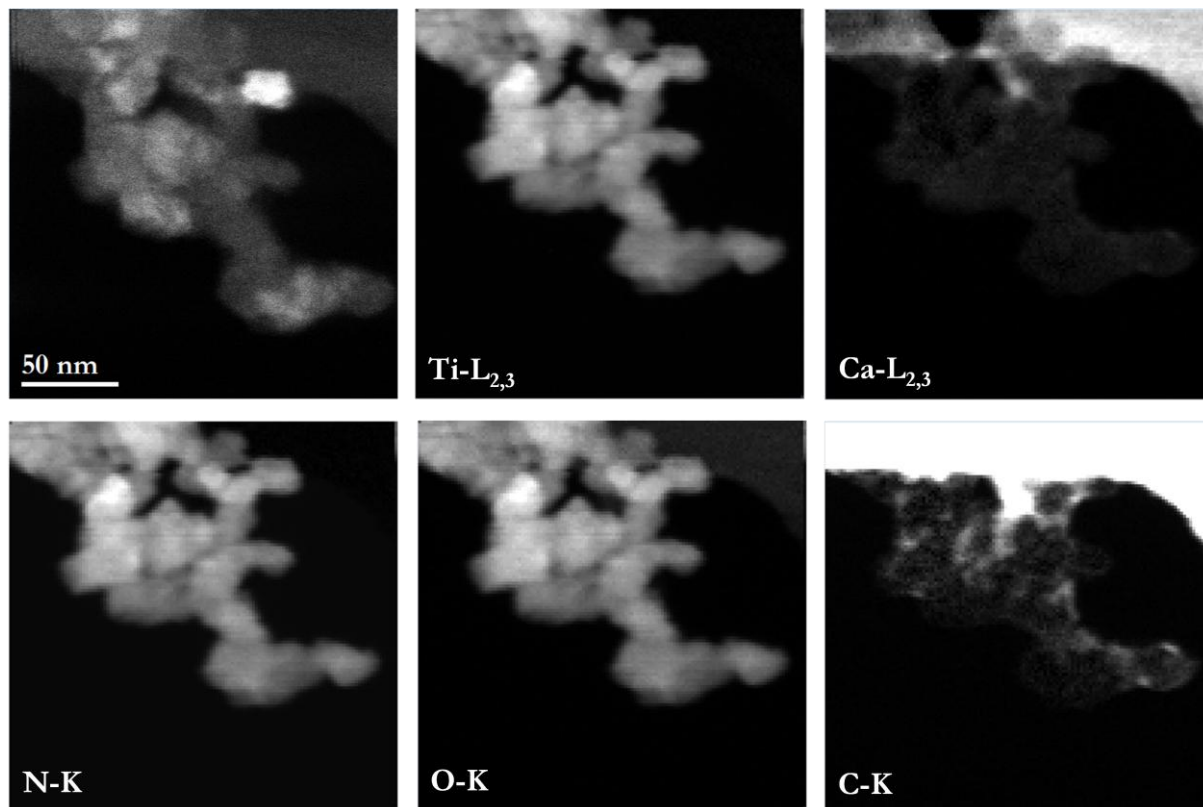


Figure 4.15 - Image HAADF de la zone sondée de l'échantillon OCTi227 et cartographies élémentaires extraites des spectres EELS sur cette zone.

Dans un premier temps, si l'on regarde les cartographies chimiques du titane, de l'azote et de l'oxygène, on constate que ces trois éléments sont répartis de manière homogène sur l'ensemble des nanoparticules et, en particulier, l'intensité de l'azote ou de l'oxygène n'est pas plus élevée sur les bords des nanoparticules. L'hypothèse d'une solution solide homogène de titane, d'azote et d'oxygène (phase Ti(O,N)) est donc validée.

Deuxièmement, si l'on considère la cartographie du carbone, on voit que le carbone ne se trouve pas dans le volume des nanoparticules, mais forme une couronne autour de celles-ci. De plus, dans toutes les zones explorées, nous n'avons pas observé la présence de nanoparticules de carbone.

Enfin, la cartographie du calcium montre que celui-ci est présent en faible quantité et se trouve surtout autour des particules mais également sur la peau de carbone de la grille MET. Le calcium se trouve donc bien sous la forme d'une pollution, soit provenant de la mise en

suspension, soit comme une pollution de surface des nanoparticules qui se serait redéposée sur la grille MET après sonification (cette hypothèse serait de plus cohérente avec l'absence d'un signal du Ca en XPS, voir figure 4.5).

Enfin, la figure 4.16 présente l'image HAADF d'une troisième zone réalisée à plus fort grossissement, sur laquelle a été enregistré le signal EELS sur une carte de 128 x 128 pixels et un temps d'acquisition de chaque spectre de 15 ms. Les cartographies élémentaires extraites à partir du signal EELS pour le titane (seuil $L_{2,3}$), le calcium (seuil $L_{2,3}$), l'azote (seuil K), l'oxygène (seuil K) et le carbone (seuil K) sont également présentées.

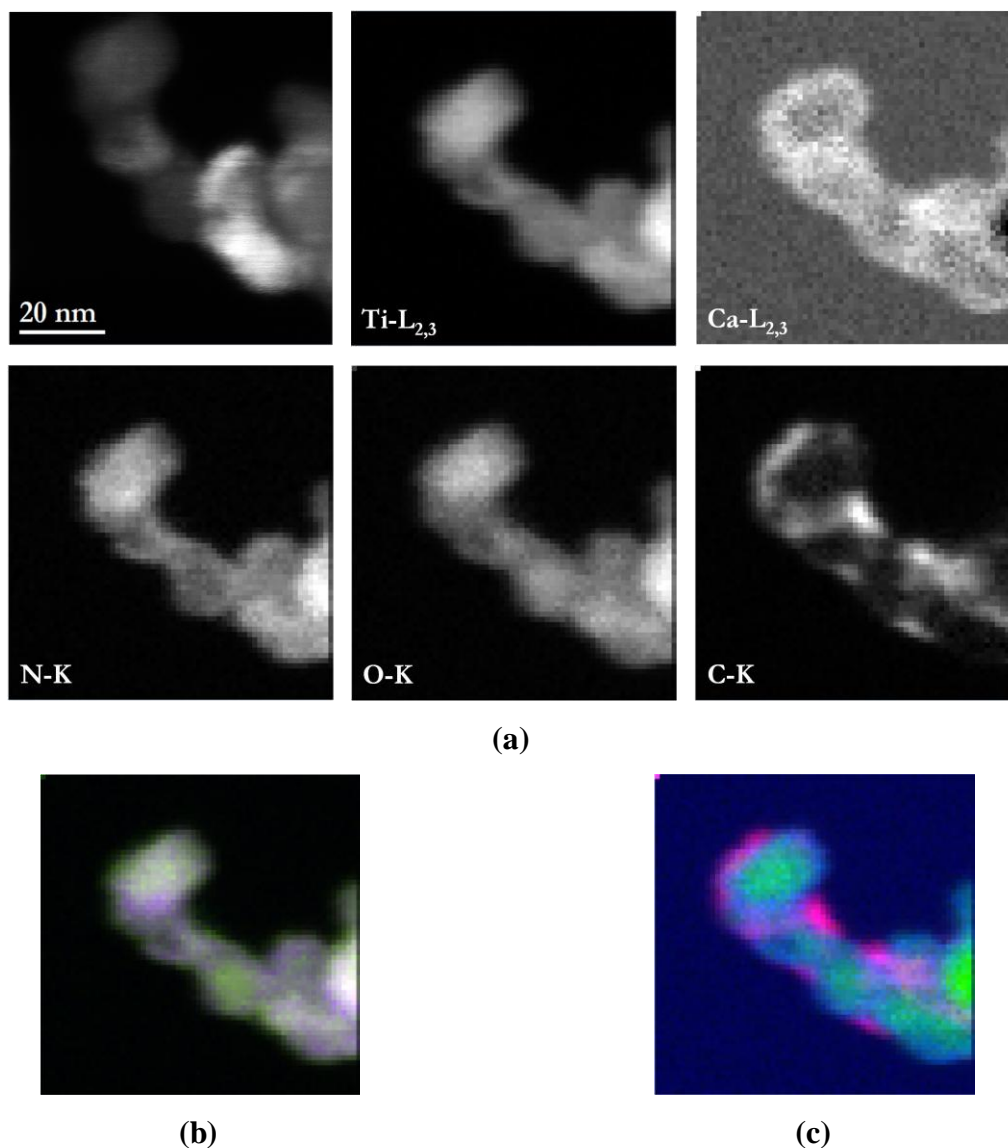


Figure 4.16 – (a) Image HAADF de la zone sondée et cartographies élémentaires extraites des spectres EELS sur cette zone. (b) Superposition en couleur des cartographies du titane (rouge) de l'oxygène (vert) et de l'azote (bleu). (c) Superposition en couleur des cartographies du carbone (rouge) de l'oxygène (vert) et du calcium (bleu).

Les cartographies du titane, de l'azote et de l'oxygène présentent la même homogénéité que précédemment, mais si l'on regarde la superposition en couleur de ces trois éléments (figure 4.16(b)), il semble que les zones riches en oxygène (zones vert-jaunes) soient appauvries en azote et inversement, les zones riches en azote (zones violettes) soient appauvries en oxygène. Il se peut donc qu'au sein du même échantillon, la composition en azote et en oxygène locale dans les nanoparticules soit variable.

Sur cette zone où l'on distingue des nanoparticules bien séparées, les cartographies du carbone et du calcium sont encore plus révélatrices. D'une part, le carbone et le calcium se trouvent en surface des nanoparticules et d'autre part, le carbone forme une couche non continue autour des nanoparticules. Enfin, sur cette zone, le carbone ne se trouve pas sous une forme pure (il n'y a pas de zone rouge) mais est mélangé avec le calcium (zones roses et violettes). Ceci montre que le calcium pourrait être sous forme de carbonate CaCO_3 . Une analyse plus détaillée concernant le calcium est donnée en annexe IV.

4.2.3 Bilan

L'étude par spectroscopie de photoélectrons X, sur une des poudres présentant la structure cristallographique CFC révélée par DRX, nous a permis de mettre en évidence plusieurs aspects. Les énergies de liaison des niveaux de cœur Ti(2p), O(1s) et N(1s) sont cohérents et indiquent l'existence de plusieurs environnements chimiques dans les nanoparticules formées. Notamment, la phase oxynitride de titane Ti(O,N) est caractérisée sur les spectres de ces trois niveaux de cœur. Une phase plus oxydée, jusque là non détectée en diffraction des rayons X semble être présente dans nos nanoparticules. Sa nature ainsi que sa localisation ne sont pour l'instant pas encore claires. Les mesures d'XPS excluent également la formation de nanoparticules de TiO ou de TiN pure, ainsi que la possibilité d'avoir formé des carbures de titane. Enfin, le spectre de la bande de valence nous pousse à croire que ce matériau possède un caractère métallique.

L'étude par EELS semble confirmer l'hypothèse de la solution solide Ti(O,N), puisque l'azote et l'oxygène sont répartis de manière assez homogène dans le volume des nanoparticules. Le carbone est quant à lui présent en faible quantité et en surface des nanoparticules, sous la forme d'une couronne non continue.

4.3 Evolution et stabilité thermique

Afin de mieux comprendre notre matériau et d'étudier l'évolution de sa cristallographie et de sa structure électronique en température sous air, différents traitements thermiques ont été appliqués sur nos échantillons. Cette étude a été réalisée sur OCTi185 qui présente une structure CFC avec une faible proportion de phase anatase. Elle a été réalisée dans des conditions de synthèse comparables à celles d'OCTi186 (tableau 4.1), avec un débit de TTIP un peu plus élevé.

4.3.1 Evolution de la cristallographie et de la composition chimique

Pour étudier l'effet de l'oxydation, l'échantillon OCTi185 a été soumis à une série de recuits sous air synthétique, à 250, 300, 350, 400 et 450 °C avec des paliers de 6 ou 3 h. Les diffractogrammes des poudres recuites sont présentés dans la figure 4.17 et l'évolution de la composition chimique est donnée dans le tableau 4.7. Les recuits de 3h à 250 °C et 300 °C présentant encore un taux de carbone trop élevé, ce sont les recuits de 6 h qui ont été étudiés pour ces deux températures.

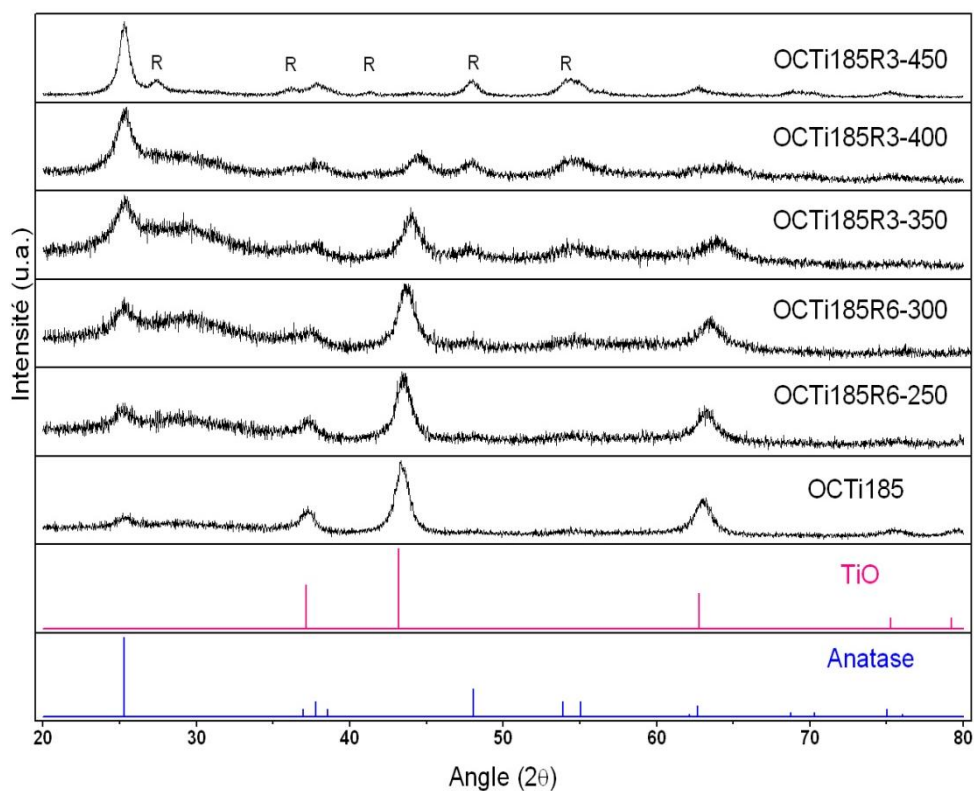


Figure 4.17 - Diffractogrammes de l'échantillon OCTi185 et de ses différents recuits sous air. La notation « R » représente la phase rutile.

Lors des recuits sous air, le pic (200) de la phase CFC initialement situé à $43,4^\circ$ pour OCTi185 se décale progressivement : plus la température de recuit est élevée, et plus sa position est décalée vers des angles plus élevés. Ce décalage correspond à une diminution du paramètre de maille de la phase. En parallèle, on observe une diminution du signal de la phase CFC et une augmentation du signal du TiO_2 . L'oxydation semble donc très progressive, jusqu'à 450°C , où la transformation en dioxyde de titane est totale. De plus, lors des traitements thermiques, on constate une augmentation de la partie amorphe sur le diagramme de diffraction, sous la forme d'une large composante centrée autour de 28° .

Tableau 4.7 - Composition chimique de l'échantillon OCTi185 avant et après ses différents recuits sous air. La formule chimique globale est calculée pour 1 atome de titane.

Echantillon	% massique				% atomique calculé				Formule chimique
	%Ti	%O	%N	%C	%Ti	%O	%N	%C	
OCTi185	56,14	25,19	10,19	4,96	30,17	40,50	18,71	10,62	$\text{TiO}_{1,34}\text{N}_{0,62}$
OCTi185R6-250	56,6	28,85	9,14	3,09	30,35	46,29	16,75	6,61	$\text{TiO}_{1,52}\text{N}_{0,55}$
OCTi185R6-300	54,96	31,47	6,20	1,30	31,32	53,66	12,07	2,95	$\text{TiO}_{1,71}\text{N}_{0,39}$
OCTi185R3-350	54,72	39,33	4,05	0,63	28,99	62,35	7,33	1,33	$\text{TiO}_{2,15}\text{N}_{0,25}$
OCTi185R3-400	55,20	41,89	2,10	0,95	28,83	65,45	3,75	1,98	$\text{TiO}_{2,27}\text{N}_{0,13}$
OCTi185R3-450	55,53	41,82	0,61	0,50	30,06	67,73	1,123	1,08	$\text{TiO}_{2,25}\text{N}_{0,04}$

Le tableau 4.7 montre que l'augmentation de la température de recuit s'accompagne d'une augmentation de la teneur en oxygène et d'une diminution des teneurs en carbone et en azote. L'augmentation de la teneur en oxygène combinée à la diminution de la teneur en azote et à la diminution du paramètre de maille va dans le sens d'une oxydation de la phase Ti(O,N). Mais l'évolution du paramètre de maille laisse penser que la structure possède un deuxième niveau d'organisation. Selon Graciani *et al.*, la diminution du paramètre de maille lorsque x augmente dans la solution solide $\text{TiN}_{1-x}\text{O}_x$ indique que la phase en présence possède la structure $\alpha\text{-TiO}$, c'est-à-dire avec un sur-réseau organisé de lacunes superposé à la maille CFC d'origine (autrement dit, une phase de type Ti_5O_5), qui serait nitrurée [136]. Cette sur-structure organisée de lacunes ne modifie cependant pas les plans qui diffractent en DRX. L'évolution des compositions chimiques indique également que pour le dernier recuit à 450°C , le signal de l'azote est encore mesurable, bien qu'il n'y ait plus que le dioxyde de titane observé en diffraction. Cela montre que lorsque l'oxydation de la phase Ti(O,N) est totale, on forme de l'anatase (ainsi que le rutil à 450°C) dopée azote, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$.

Enfin, avec la formule chimique globale (si l'on fait abstraction du carbone, qui ne rentre pas dans le réseau cristallographique), la stœchiométrie de la phase Ti(O,N) est difficilement calculable, même pour la poudre brute et n'est pas cohérente avec son domaine d'existence sur le diagramme de phase ternaire TiON, ce qui pourrait en fait être expliqué par la présence croissante de TiO₂ et de la phase amorphe.

4.3.2 Evolution de la structure électronique

Pour étudier l'évolution de la structure électronique d'OCTi185 lors des recuits, les niveaux de cœur Ti(2p) et N(1s) ainsi que la bande de valence ont été sondés par XPS. La technique d'EELS couplée à la microscopie a également été employée sur l'un des échantillons recuit à une température intermédiaire (OCTi185R6-300) pour observer l'évolution de la distribution des éléments chimiques lors de l'oxydation.

Niveau de cœur Ti(2p)

Les spectres XPS décomposés des niveaux de cœur Ti(2p) d'OCTi185 et de ses recuits sous air sont présentés en figure 4.18. La position des pics issus de la décomposition et leurs proportions relatives pour les différents échantillons sont présentés dans les tableaux 4.8 et 4.9.

Tableau 4.8 - Positions des pics issus de la décomposition des massifs Ti(2p) pour OCTi185 avant et après recuit sous air.

Echantillon	2p _{3/2}			2p _{1/2}		
	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ²⁺	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ²⁺
OCTi185	458,99	457,41	456,05	464,86	463,42	461,49
OCTi185R6-250	458,65	457,28	456,15	464,57	463,41	461,79
OCTi185R6-300	458,95	457,99	456,8	465	464,04	462,57
OCTi185R3-350	459,06	457,34		464,81	463,22	
OCTi185R3-400	459,32	457,85		465,05	463,29	
OCTi185R3-450	459,18			464,88		

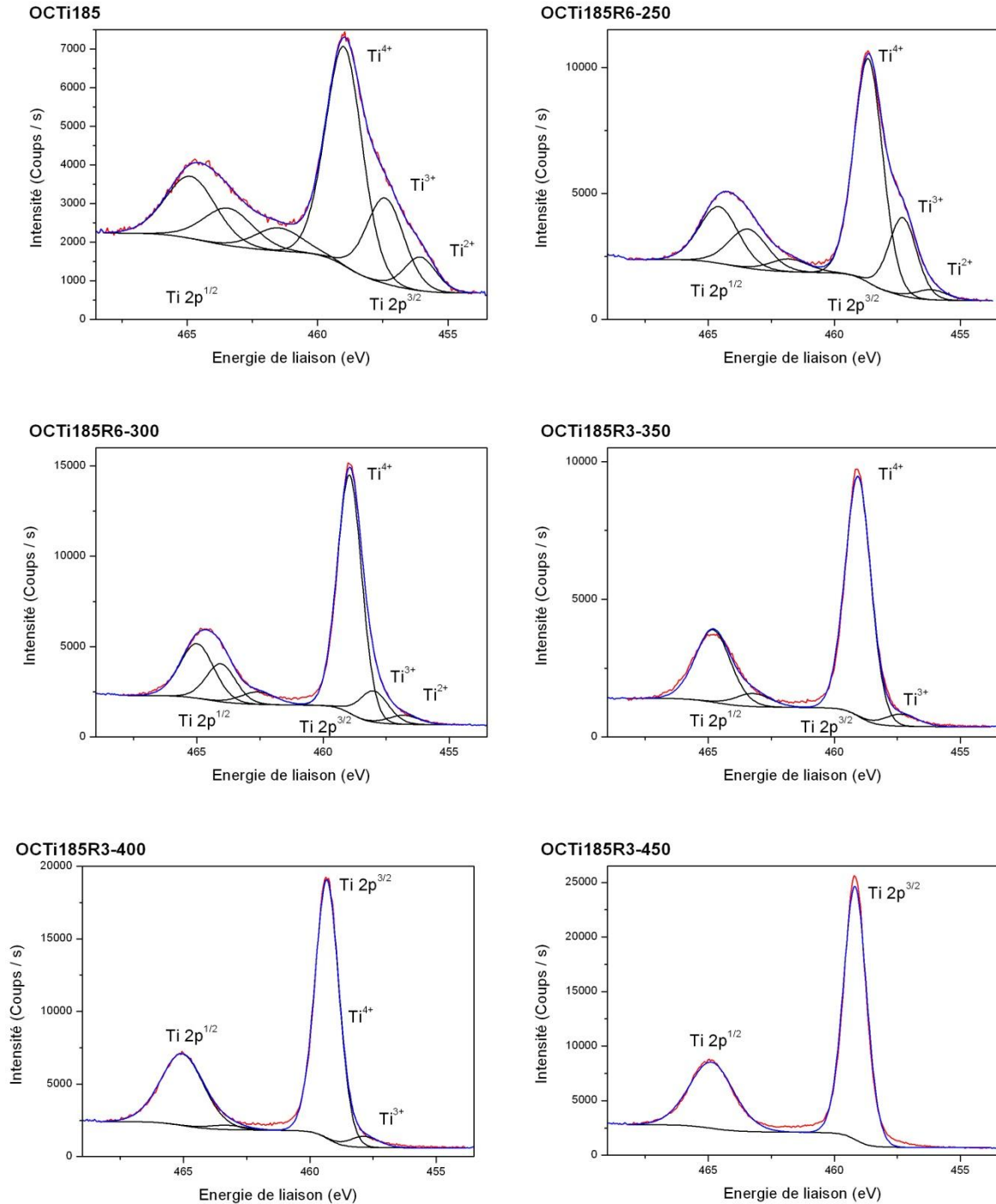


Figure 4.18 - Décomposition des massifs Ti(2p) pour OCTi185 avant et après les différents recuits sous air.

Le spectre XPS du niveau de cœur de la poudre brute est comparable à celui d'OCTi227 détaillé précédemment (figure 4.11). Il se décompose en deux sous-niveaux ($2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$) eux-mêmes décomposés en trois composantes attribuées à différents degrés d'oxydation du titane, autrement dit à un environnement azote/oxygène de plus en plus riche en azote et en oxygène. On peut également noter que comme pour OCTi227, la composante Ti^{4+} est

majoritaire et ce bien que la présence d'anatase détectée par DRX soit très faible. Cependant, l'échantillon OCTi227 présente une contribution plus élevée du pic Ti^{2+} (17,6 %) comparée à OCTi185, ce qui est cohérent avec les diagrammes de DRX.

Si l'on regarde maintenant l'évolution lors des traitements thermiques, on observe deux effets simultanés quand la température de recuit augmente : (i) dans l'ensemble, un décalage vers les hautes énergies de liaison des différentes composantes associé à (ii) une décroissance de la proportion des contributions à plus basse énergie. Cela correspond bien à l'oxydation du matériau identifiée en DRX. Cependant, l'évolution des spectres XPS en fonction de la température ne reflète pas exactement celle observée par DRX. En effet, la décroissance du signal Ti^{2+} en XPS est beaucoup plus rapide que la disparition du signal de la phase Ti(O,N) en DRX : après un recuit à 300 °C seulement, la composante Ti^{2+} en XPS a disparu alors que la phase Ti(O,N) est détectée par DRX jusqu'à 400 °C. Le signal Ti^{3+} est quant à lui détectable en XPS également jusqu'à 400 °C.

Tableau 4.9 – Evolution du pourcentage des contributions Ti^{4+} , Ti^{3+} et Ti^{2+} déterminés par XPS à partir de l'aire des pics correspondant.

Echantillon	Aire du pic Ti^{4+} XPS (%)	Aire du pic Ti^{3+} XPS (%)	Aire du pic Ti^{2+} XPS (%)
OCTi185	65.4	26.0	8.6
OCTi185R6-250	72.1	24.3	3.6
OCTi185R6-300	83.4	12.7	3.9
OCTi185R3-350	94.0	6.0	0.0
OCTi185R3-400	95.9	4.1	0.0
OCTi185R3-450	100.0	0.0	0.0

Niveau de cœur N(1s)

Les spectres XPS décomposés des niveaux de cœur N(1s) d'OCTi185 avant et après recuit sous air sont présentés en figure 4.19. La position des pics issus de la décomposition est présentée dans le tableau 4.10.

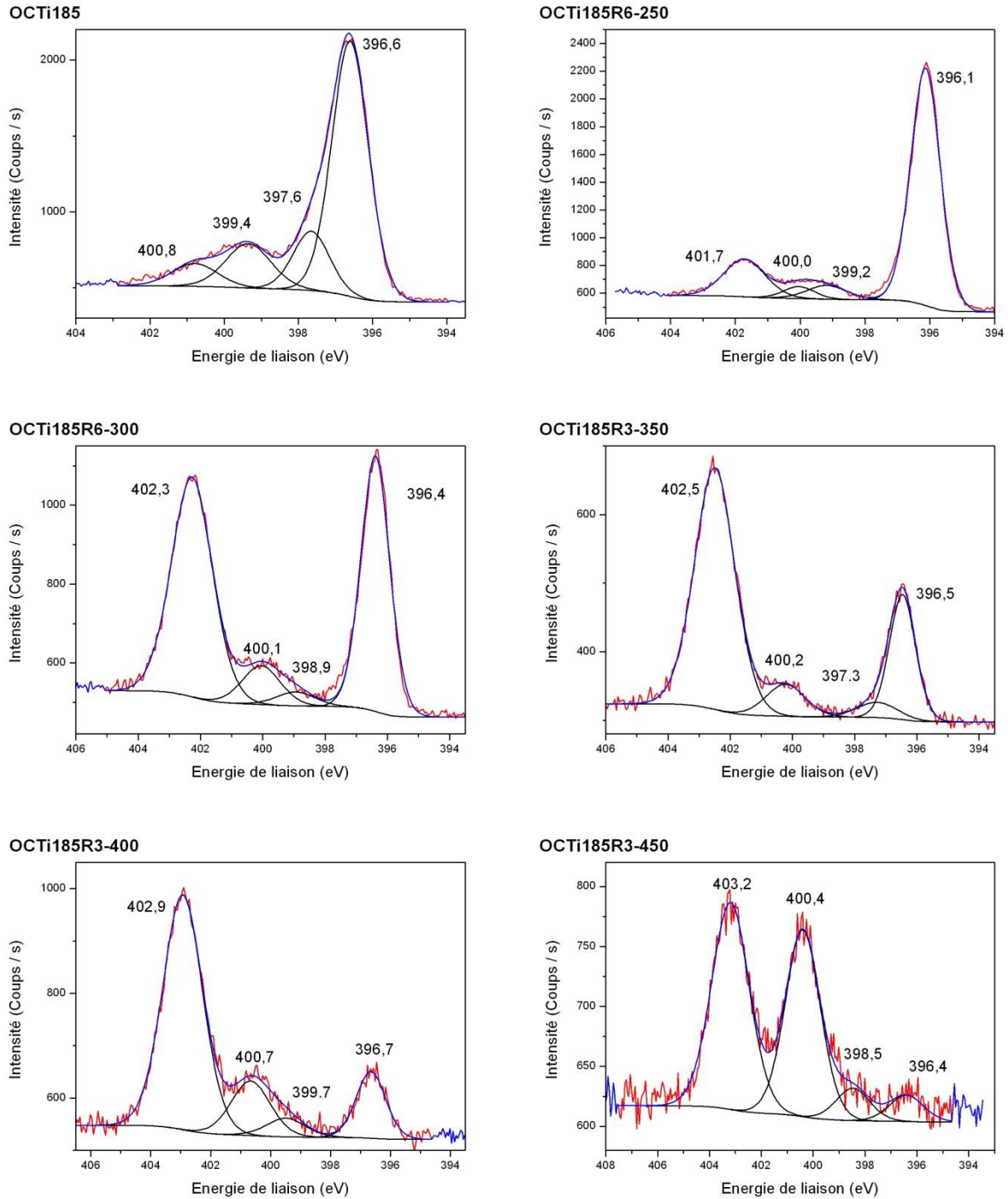


Figure 4.19 - Décomposition des massifs N(1s) pour OCTi185 avant et après recuit sous air.

On retrouve pour le niveau de cœur N(1s) d'OCTi185 les mêmes contributions que pour OCTi227 : une composante d'azote en substitution, une composante correspondant à un azote lié indirectement à un oxygène N-Ti-O et une composante correspondant à l'azote en site interstitiel. La décomposition du spectre nécessite néanmoins une composante supplémentaire à plus haute énergie.

Tableau 4.10 - Positions des pics issus de la décomposition des massifs N(1s) pour OCTi185 avant et après recuit sous air.

Echantillon	N1s surface	N1s interstitiel	N1s N-Ti-O	N1s substitution
OCTi185	400,79	399,35	397,65	396,61
OCTi185R6-250	401,72	400,04	399,17	396,13
OCTi185R6-300	402,27	400,05	398,94	396,39
OCTi185R3-350	402,5	400,22	397,28	396,46
OCTi185R3-400	402,93	400,67	399,49	396,65
OCTi185R3-450	403,19	400,4	398,47	396,4

Cette composante à plus haute énergie se décale progressivement vers des énergies encore plus élevées au fur et à mesure de l'oxydation. De plus son intensité augmente et elle finit par devenir la composante majoritaire. Ce décalage en énergie correspond à une oxydation de l'azote. Cette composante a donc été attribuée à des atomes d'azote de surface, liés à de l'oxygène [81], [175], [176], [180].

Les contributions de l'azote qui correspondent aux atomes en substitution ou en position N-Ti-O sont quant à elles de moins en moins intenses et cela au profit des deux contributions à plus haute énergie. Cela correspond bien à l'appauvrissement en azote dans le matériau lors des recuits successifs et à la diminution de la proportion de phase CFC Ti(O,N), au profit de la phase anatase dopée azote, $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$.

Bande de Valence

Les spectres XPS de la région de la bande de valence d'OCTi185 avant et après recuit sous air sont présentés en figure 4.20. La bande de valence d'OCTi185 a la même allure que celle d'OCTi227 (voir figure 4.13). Elle est principalement caractérisée par un large massif qui s'étend de 2,5 eV à environ 9 eV, correspondant aux états majoritairement O/N(2p) [112]. A cela s'ajoute, comme pour OCTi227, un petit massif séparé par un pseudo gap du massif O(2p), attribué aux états majoritairement Ti(3d) et centré sur 0,66 eV.

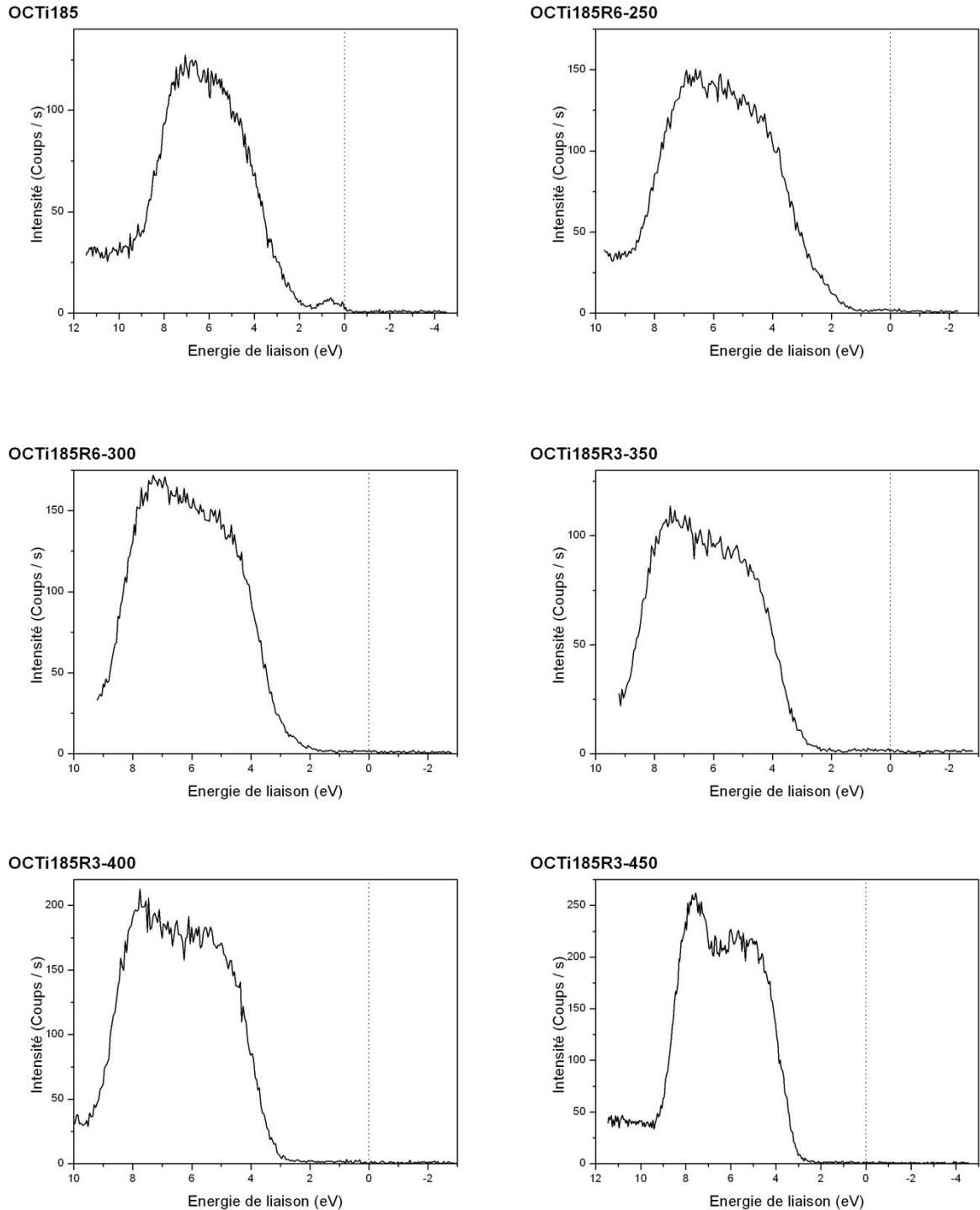


Figure 4.20 - Evolution de la bande de valence pour OCTi185 avant et après recuit sous air. Le trait en pointillé représente le niveau de Fermi.

Comme pour OCTi227, le niveau de Fermi coupe ce deuxième massif à son extrémité, ce qui laisse supposer un caractère métallique.

La bande de valence évolue progressivement lors des recuits. Le massif O(2p) ne s'élargit pas, mais se structure pour finalement adopter la forme de la bande de valence typique du

TiO₂ anatase. Le massif Ti(3d) évolue quant à lui très vite. A 250 °C, il est déjà quasiment inexistant, et à 300 °C il n'est plus observé. A partir de cette température, le niveau de Fermi ne se situe donc plus dans la bande de valence, ce qui indique un caractère semi-conducteur (ou isolant) des échantillons recuits. De telles transitions métal / semi-conducteur ont déjà été observées par XPS pour des oxydes (Na_xWO₃, lorsque x diminue, VO₂ en fonction de la température) [162].

Avec le recuit, on a donc l'ouverture d'un gap dans notre matériau. Cependant l'XPS ne donne pas accès aux états électroniques inoccupés du système. La valeur du gap ne peut donc être déterminée par cette technique.

EELS

La cartographie élémentaire de l'échantillon OCTi185R6-300 a été réalisée pour observer l'effet du recuit sur l'homogénéité des échantillons. La figure 4.21(a) présente une image de fond noir annulaire à grand angle (HAADF) sur laquelle a été acquis le signal EELS (zone de 128 x 64 pixels encadrée sur l'image). La figure 4.21(b) présente l'image HAADF enregistrée en parallèle du signal EELS. Lors de l'acquisition, l'échantillon a légèrement dérivé spatialement, ce qui produit une déformation de l'image HAADF et des cartographies extraites à partir des spectres EELS.

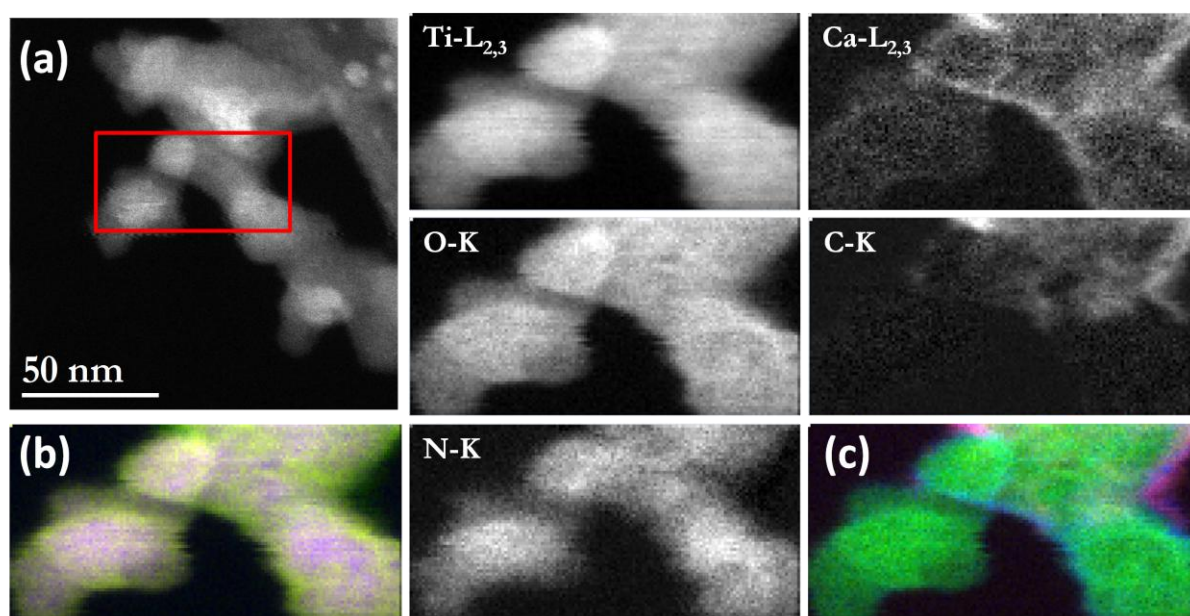


Figure 4.21 - (a) Image HAADF de la zone étudiée pour OCTi185R6-300 et cartographies élémentaires extraites des spectres EELS sur cette zone. La zone encadrée correspond à la zone d'acquisition des spectres EELS soit une imagerie spectrale de 128 x 64 pixels. (b) Cartographie élémentaire reconstituée du titane (en rouge) de l'oxygène (en vert) et de l'azote (en bleu). (c) Cartographie élémentaire reconstituée du carbone (en rouge) de l'oxygène (en vert) et du calcium (en bleu).

Avant tout, si l'on regarde les cartographies du titane, de l'oxygène et de l'azote, on constate que ces trois éléments sont toujours répartis de manière homogène sur l'ensemble des nanoparticules. ceci confirme le fait que la solution solide Ti(O,N) est conservée à 300 °C. Cependant, si on regarde la superposition de ces trois éléments (figure 4.21(b)), il semble que l'oxygène (en vert sur la figure) soit plus concentré que l'azote aux bords des particules. Cette observation peut mener à deux conclusions, d'une part les particules sont oxydées en surface et d'autre part, l'azote se dégage à partir de la surface des nanoparticules. Cette observation pourrait expliquer le signal Ti^{4+} très intense observé en XPS comme étant lié à un dioxyde de titane (pas forcément cristallisé) en surface des particules, l'intensité mesurée en XPS étant décroissante de manière exponentielle avec la profondeur sondée.

De plus, la cartographie du carbone montre que sa présence est faible et qu'il est réparti, comme pour l'échantillon non recuit, en couronne autour des particules. La même observation est faite pour le calcium (voir figure 4.21(b)).

Enfin, une quantification chimique a été réalisée sur trois zones de cette cartographie. La figure 4.22 présente les trois zones sur lesquelles la quantification a été réalisée et le tableau 4.11 donne les résultats des quantifications chimiques calculées à partir des spectres EELS sur ces trois zones.

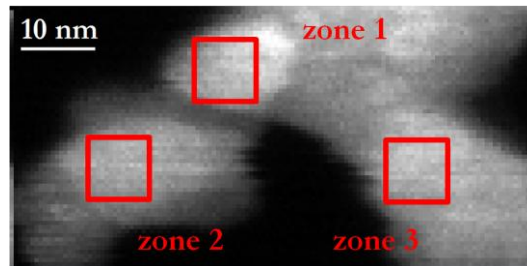


Figure 4.22 - Positions des zones que lesquelles une quantification chimique a été réalisée.

Tableau 4.11 - Quantification chimique (en % atomique) à partir des spectres EELS sur trois zones différentes.

Zone	% Ti	% O	% N	% C	% Ca
1	39,75	41,70	14,95	2,77	0,81
2	40,19	41,03	18,10	0,40	0,28
3	40,33	39,64	18,44	0,76	0,83

Ces résultats sont cohérents avec les mesures d'analyses chimiques effectuées (tableau 4.7), les taux de titane, oxygène, azote et carbone calculé sont assez homogènes et correspondent

aux taux mesurés par analyse chimique pour l'échantillon OCTi185R6-300. De plus, ils confirment que le calcium est présent en très faible quantité.

4.3.3 Bilan

L'étude de l'évolution lors de l'oxydation de notre matériau nous permet de mieux comprendre sa structure initiale. Des considérations cristallographiques, de composition chimique et de structure électronique semblent indiquer que le réseau initial posséderait en fait un sur-réseau de lacunes de titane et d'oxygène, avec une substitution des lacunes d'oxygènes par les atomes d'azote. En effet, l'oxydation est progressive et s'accompagne (i) d'une diminution du paramètre de maille de la phase CFC ; (ii) de l'augmentation de la proportion de dioxyde de titane ; (iii) de l'apparition et de la croissance d'une phase amorphe ; (iv) de la diminution de la teneur en azote et de la proportion de l'azote en substitution; (v) une disparition rapide du signal de Ti^{2+} mais avec la conservation du signal Ti^{3+} jusqu'à ce que la phase Ti(O,N) ne soit plus visible en DRX.

L'EELS nous permet de voir que l'oxydation n'entraîne pas de modifications de l'homogénéité dans le volume des nanoparticules. La distribution des atomes de titane d'azote et d'oxygène est conservée. En surface des nanoparticules, on trouve une proportion d'oxygène plus importante qui nous pousse à penser que l'oxydation a lieu à partir de la surface.

Enfin l'étude de l'évolution de la bande de valence révèle que le matériau subit une transition métal-semi-conducteur (ou isolant) lors de son oxydation.

4.4 Etude XAS des nanocristaux de Ti(O,N)

Les nanoparticules de Ti(O,N) ont une structure cristallographique CFC, de type NaCl. Mais, bien que la diffraction de rayons X et l'EELS semblent indiquer que la phase principale est une solution solide de l'oxygène et de l'azote dans le titane, le spectre XPS du niveau de cœur 2p du titane montre que la principale composante est attribuée à une valence 4+ du titane. La question du véritable degré d'oxydation du titane se pose donc. Pour le déterminer et étudier l'ordre local autour des atomes de titane, une étude détaillée a été entreprise grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). L'évolution de la phase Ti(O,N) lors des traitements thermiques pourra être mise en relation avec le seuil d'absorption des rayons X. Pour effectuer cette étude, deux des échantillons de Ti(O,N) ont été employés, OCTi185 et OCTi227. Ces deux échantillons ont été caractérisés précédemment dans les paragraphes 4.2 et 4.3. et ils présentent tous deux la structure CFC. Pour étudier l'influence de l'oxydation sur les propriétés de cette phase, les échantillons déjà étudiés en XPS et DRX, à savoir les recuits d'OCTi185 : OCTi185R6-250, OCTi185R6-300, OCTi185R3-350, OCTi185R3-400 et OCTi185R3-450 ont également été étudiés. Pour plus de commodités, le tableau 4.12 rappelle la liste des échantillons étudiés et les pourcentages de chaque composante obtenus lors de la décomposition du massif Ti(2p) en XPS.

Tableau 4.12 – Liste des échantillons étudiés. Les paramètres de maille de la phase Ti(O,N) pour chaque poudre, déterminés précédemment par DRX sont également donnés. Les colonnes 3 à 5 donnent l'évolution du pourcentage des contributions Ti^{4+} , Ti^{3+} et Ti^{2+} déterminés par XPS à partir de l'aire des pics correspondants.

Echantillon	Paramètre de maille de la phase Ti(O,N) / Å	Aire du pic	Aire du pic	Aire du pic
		Ti^{4+} /%	Ti^{3+} /%	Ti^{2+} /%
OCTi227	4.18	55.6	26.8	17.6
OCTi185	4.18	65.4	26.0	8.6
OCTi185R6-250	4.15	72.1	24.3	3.6
OCTi185R6-300	4.14	83.4	12.7	3.9
OCTi185R3-350	4.11	94.0	6.0	0.0
OCTi185R3-400	4.07	95.2	4.8	0.0
OCTi185R3-450	/	100.0	0.0	0.0

Plusieurs composés de référence ont été choisis pour mieux comprendre l'étude de notre matériau :

- Un nitrure de titane TiN (Sigma Aldrich 595063 poudre, taille de grain $< 3 \mu\text{m}$, structure CFC groupe d'espace 225 (voir paragraphe 4.2))
- Un Ti_2O_3 (Sigma Aldrich 481033 poudre, taille de grain $< 149 \mu\text{m}$, structure rhomboédrique, groupe d'espace 167)
- Un TiO_2 (Prolabo Rectapur 20732.298 poudre micrométrique, structure anatase, I41/amd)

Le but étant de les employer comme standards pour les différents degrés d'oxydation du titane : Ti(III) pour TiN et Ti_2O_3 ; et Ti(IV) pour TiO_2 . Un échantillon commercial de TiO a également été étudié, mais sa composition n'étant pas pure, il n'a pas été employé comme référence (voir annexe V).

Enfin, une anatase nanométrique issue de la synthèse par pyrolyse laser (taille de $9.7 \pm 2 \text{ nm}$) a été choisie pour étudier l'effet de taille sur les spectres XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

4.4.1 XANES

La structure du seuil d'absorption des rayons X (XANES) peut être utilisée comme une sonde de la géométrie de coordination autour du titane dans différents matériaux cristallins et amorphes. Les pics de pré-seuil, en dessous de 4980 eV, ont été étudiés de manière théorique et expérimentale [181-184] et sont essentiellement gouvernés par la structure électronique, tandis que les structures fines étendues au delà du seuil sont principalement déterminées par l'ordre à moyenne distance [185]. Concernant la position du seuil elle-même, plusieurs auteurs [186], [187] rapportent la linéarité entre sa valeur et la valence des atomes de titane (pour des valence de 0 à 4). Lorsque le degré d'oxydation du titane augmente, on observe en effet un déplacement du seuil d'absorption vers les plus hautes énergies. Ainsi, la différence dans la position du seuil peut presque atteindre 20 eV pour des degrés d'oxydation du titane extrêmes de 0 et 4. L'utilisation des spectres XANES peut donc être une technique sensible pour étudier le degré d'oxydation.

La figure 4.23 présente les spectres XANES au seuil K du titane pour les poudres brutes de synthèse OCTi185 et OCTi227, comparés aux différentes références. Ces spectres peuvent être analysés en considérant trois différents domaines : (i) la région des pics de pré-seuil dans la gamme d'énergie 4965 à 4985 eV, qui est principalement déterminée par la structure électronique (à travers la coordination, la symétrie de l'atome de titane dans son état oxydé,

les longueurs de liaisons ou l'existence de lacunes) ; (ii) la position du seuil principal, lié à la valence du titane ; (iii) la structure fine au-delà du seuil (énergie > 4985 eV) induite par la diffusion multiple par les atomes environnants du photoélectron éjecté de l'atome de titane sondé et ce, sur plusieurs couches de coordination [185]. La structure fine est donc sensible à l'ordre à moyenne distance.

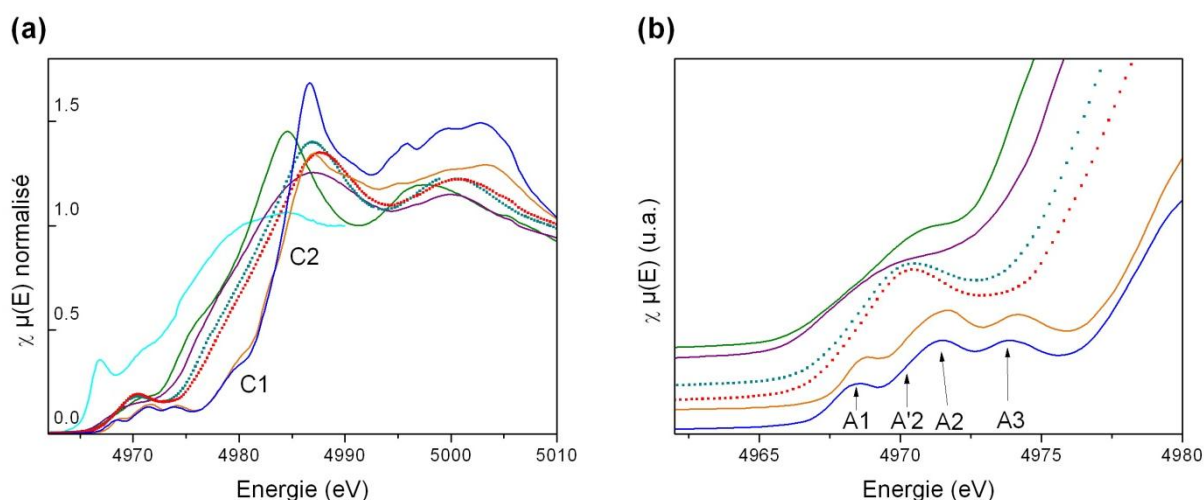


Figure 4.23 - Spectres XANES (a) et (b) agrandissement sur les pics de pré-seuils pour : OCTi185 (carrés rouges) et OCTi227 (carrés vert olive), comparés aux différentes références: Anatase micrométrique (ligne bleue), Anatase nanométrique (ligne orange) pour les références Ti^{4+} , TiN (ligne olive) et Ti_2O_3 (ligne violette) pour les références Ti^{3+} et titane métallique (ligne bleu claire) pour la référence Ti^0 . Les annotations C1, C2, A1, A'2, A2 et A3 représentent les pré-pics caractéristiques de la structure anatase.

Références

Considérons dans un premier temps les spectres XANES des références (figure 4.23). Premièrement, on observe bien le décalage de la position du seuil selon les différents degrés d'oxydation du titane, à partir du titane métallique à basse énergie jusqu'à l'anatase à plus haute énergie [186], [187]. En raison de la présence de différents pics de pré-seuil et d'épaulements correspondant à des excitations discrètes d'électrons des niveaux de cœur jusqu'à des états liés inoccupés, il est difficile d'estimer la valeur exacte des seuils. Nous avons choisi de les placer à une position correspondant à l'intersection des spectres des deux composés de référence dont la valence de titane est 3+, c'est à dire le TiN et le Ti_2O_3 à 4978,4 eV. Cette valeur correspond approximativement au point d'inflexion des courbes ainsi qu'à la demi-hauteur des seuils. A partir de la figure 4.23(a), on peut donc déterminer le seuil de TiO_2 , situé à 4983 eV. Ces valeurs, associées à la position du seuil du titane métallique Ti^0 à 4966 eV, sont alignées linéairement (figure 4.24) On retrouve donc bien le même résultat que

dans la littérature. L'erreur provient de la résolution expérimentale du monochromateur ($\pm 0,35$ eV).

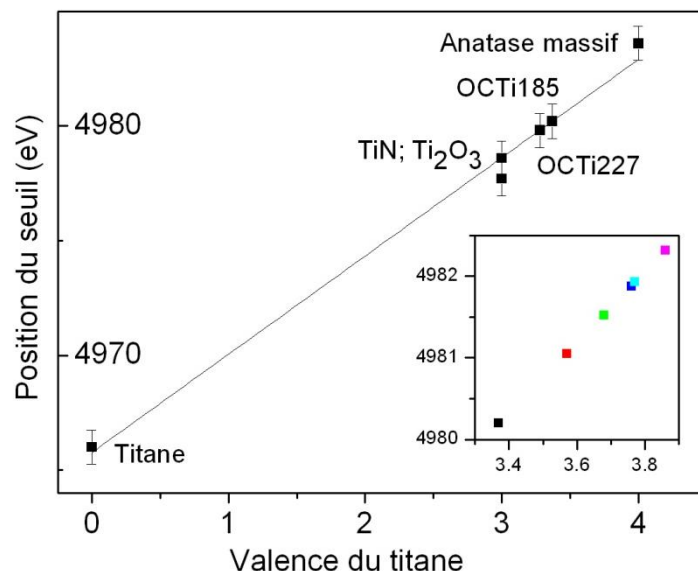


Figure 4.24 - Position du seuil du titane en fonction du degré d'oxydation du titane dans les composés de référence. L'encart présente les degrés d'oxydation d'OCTi185 (en noir) avant et après recuit : OCTi185R6-250 (en rouge), OCTi185R6-300 (en vert), OCTi185R3-350 (en bleu foncé), OCTi185R3-400 (en bleu) et OCTi185R3-450 (en rose) qui ont été déterminés grâce à la droite d'étalonnage.

Concernant maintenant les pics de pré-seuil (figure 4.23(b)), l'anatase micrométrique présente [182-184], [188] les trois structures attendues du TiO₂, notées A1, A2 et A3 ainsi que deux structures supplémentaires notées C1 et C2 qui correspondent aux transitions des électrons de cœur vers les états O(2p) hybridés avec les états Ti(4p) [189].

Les spectres XANES des références anatase micrométrique et nanométrique, donnés en figure 4.23, ne présentent pas de différence significative dans leur forme ou dans la position de leurs pics de pré-seuils. Pour cette taille de nanoparticules (9,7 nm) nous n'observons pas d'effet de la taille sur la structure électronique qui induirait des modifications de la position du seuil (figure 4.23(a)), ou de la structure des pics de pré-seuils (figure 4.23(b)). Cependant, la taille nanométrique affecte la région au-delà du seuil d'absorption : par rapport à l'anatase micrométrique, le spectre de l'anatase nanométrique est nettement amorti en raison de l'absence d'ordre à moyenne distance dans les nanoparticules (par des effets de désordre et de distorsion en surface) [190].

Les pré-pics du composé de référence TiN donnés par la figure 4.23(b) sont beaucoup moins apparents et sont présent essentiellement comme un épaulement autour 4970 eV, dont

l'origine est l'hybridation des orbitales Ti(3d) au niveau de Fermi avec les orbitales N(2p) [181], [191].

OCTi185 et OCTi227

Les spectres XANES des poudres brutes, OCTi185 et OCTi227, sont comparés aux composés de références sur la figure 4.23. Ils présentent deux caractéristiques originales: la position de leurs seuils se situe entre ceux de TiN/Ti₂O₃ et de TiO₂ (c'est à dire entre la position des seuils des valences 3+ et 4+) et le pré-seuil ne présente qu'un seul pic. L'interprétation de ces spectres XANES est assez compliquée car ils ne correspondent à aucune des références.

Les seuils d'absorption pour OCTi185 et OCTi227 se trouvent à 4980,5eV et 4979,8 respectivement, selon la droite représentant la variation du seuil d'absorption avec le degré d'oxydation pour les composés de référence (figure 4.24). Cela devrait correspondre à des degrés d'oxydation moyen du titane d'environ 3,4+ pour OCTi185 et 3,3+ pour OCTi227. Ces valeurs sont loin de la valeur Ti²⁺ attendue pour la présence de nanocristaux de TiO, ou Ti³⁺ pour la présence de nitrure de titane et reflète le fait que les nanoparticules de Ti (O,N) contiennent une distribution d'atomes de titane avec différentes valences, ce qui semble cohérent avec les observations faites par XPS. Par ailleurs, OCTi227 présente un degré d'oxydation inférieur à celui d'OCTi185, ce qui est en accord avec son caractère Ti(O,N) plus prononcé comme montré par la DRX (figure 4.1 et figure 4.17).

La solution solide CFC d'oxynitrure de titane possède une large gamme de stabilité, d'environ 40 à 55% atomique en oxygène et d'environ 50 à 71% atomique en azote [127]. Ainsi les degrés d'oxydation élevés mesurés à partir de la position du seuil d'absorption des rayons X pourraient être associés à une non stœchiométrie dans ces échantillons bruts (avec un excès d'oxygène ou d'azote par rapport au titane). Cet excès pourrait donc expliquer le degré d'oxydation situé entre 3,3 et 3,4.

En considérant maintenant les structures des pré-pics pour OCTi185 et OCTi227, ils consistent en un seul pic important situé à environ 4970,5 eV, que l'on ne retrouve pas dans les composés de référence. Des pré-pics de formes similaires ont cependant déjà été observés [181] et interprétés par Tsumuraya par la présence d'atomes de titane dans un environnement tétraédrique. Un tel pré-pic apparaît également dans l'étude de films minces nanocristallins d'oxyde de titane déposés sur des substrats de verre conducteur ou de silicium, où il a été identifié comme la signature d'atomes de titane dans un environnement désordonné ou amorphe [189]. Son intensité a été utilisée pour quantifier la diminution du degré de

cristallinité des échantillons, provoquée par des atomes de titane possédant un défaut de coordination par rapport à l'anatase. En général, les auteurs s'accordent sur le fait que l'intensité du pic dépend du degré d'asymétrie du site métallique.

Dans le cas présent, le pic de pré-seuil peut être expliqué à la fois par les états de surface et par les défauts. Les états de surface sont induits par la nature nanométrique de nos échantillons, avec un environnement anisotrope autour des atomes de Ti de surface. A partir de la comparaison des spectres dans la région des pré-seuils avec le TiO₂ amorphe décrit par Angelomé et al. [189], on peut penser que l'échantillon contient une proportion non nulle de phase TiO₂ très désordonnée qui contribuerait à la forme de notre pré-pic. Cela expliquerait aussi pourquoi le signal d'un TiO₂ est détecté par XPS, mais n'apparaît pas sur les diffractogrammes de rayons X. Ainsi, le pré-pic observé pour OCTi185 et OCTi227 est la signature de nanocristaux de Ti(O,N), ayant possiblement des lacunes cationiques, mélangés avec une proportion de phase désordonnée de TiO₂.

On peut noter que les pré- pics C1 et C2 sont également présents pour les échantillons OCTi185 et OCTi227 (figure 4.23), ce qui indique des possibles transitions de l'électron des niveau de cœurs vers les états O(2p) hybridés avec les états Ti(4p). Enfin, les structures fines au-delà des seuils pour OCTi185 et OCTi227 (4986 - 5000 eV) ne présentent pas les mêmes structures que les références d'anatase, leurs spectres sont plus proches du composé de référence TiN. Une étude plus approfondie est donc faite dans la section EXAFS (§4.4.2).

Effet du traitement thermique

La figure 4.25 présente les spectres XANES d'OCTi185, après différents traitements thermiques qui mènent à son oxydation (voir tableau 4.12). Lors du recuit, la position du seuil se déplace vers les hautes énergies, en se rapprochant de la valeur du seuil de Ti⁴⁺ pour finalement l'atteindre pour le dernier recuit (OCTi185R3-450). Les positions des seuils en fonction de la température de recuit ont été reportées dans l'encart de la figure 4.24.

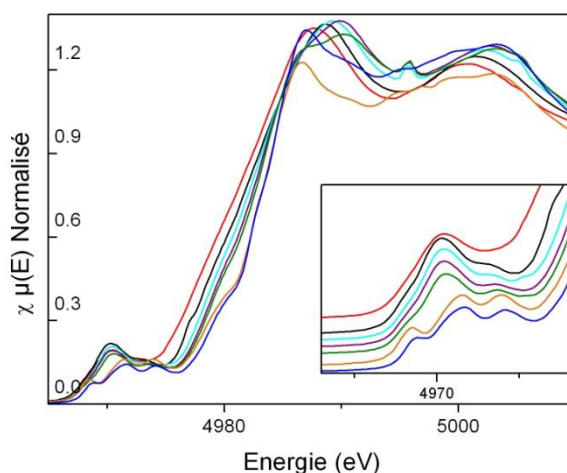


Figure 4.25 - Evolution des spectres XANES et des pics de pré-seuil à partir d'OCTi185 (en rouge) pour les différentes températures de recuit : OCTi185R6-250 (en noire) OCTi185R6-300 (en bleu clair) OCTi185R3-350 (en violet) OCTi185R3-400 (en vert) et OCTi185R3-450 (en orange) jusqu'à l'anatase nanométrique (en bleu).

L'encart est un zoom dans la région des pics de pré-seuil pour les mêmes composés.

Les seuils des échantillons recuits sont alignés entre les positions des seuils d'OCTi185 et de l'anatase. Le degré d'oxydation moyen du titane dans ces échantillons évolue donc de manière très progressive pendant le traitement thermique. La position du seuil est donc bien contrôlée par la proportion d'états Ti^{2+} , Ti^{3+} et Ti^{4+} présents dans les échantillons.

Lors du recuit, le pic de pré-seuil est progressivement modifié (voir encart de la figure 4.25(a)). Pour le premier recuit à 250 °C (OCTi185R6-250), on observe une augmentation de son intensité et l'apparition d'un second pic de faible intensité à plus haute énergie. Puis, quand la température de recuit augmente de nouveau, l'intensité du premier pic de pré-seuil diminue continuellement et est progressivement décalé vers des énergies plus élevées, tandis que l'intensité du deuxième pic augmente. Mais, jusqu'à 400 °C, le premier pic est encore la contribution prédominante, même si la structure anatase devient la phase principale (voir figure 4.17). Enfin, lorsque l'échantillon est recuit à 450 °C, le pic de pré-seuil est radicalement modifié et il adopte la forme des 4 pics de pré-seuil de l'anatase, A1, A'2, A2 et A3.

Cette évolution peut être interprétée en termes de désordre et de degré d'oxydation. Pour le premier recuit, l'augmentation de l'intensité du pic de pré-seuil peut être corrélée à l'augmentation de la phase amorphe dans le diffractogramme de rayons X. La petite structure apparaissant à 4973 eV est identifiée comme le pic A3 présent dans la structure des pics de

l'anatase. Ce pic est sensible aux atomes de titane les plus proches dans la structure anatase et il indique le début de l'organisation des octaèdres de Ti-O₆ vers une structure anatase.

Lorsque la température de recuit augmente, l'intensité de ce pic augmente et sa position est continuellement déplacée vers 4974 eV, ce qui correspond à la position du pic A3 de l'anatase. Les échantillons OCTi185R6-300, OCTi185R3-350 et OCTi185R3-400 contiennent de plus en plus de phase anatase au fur et à mesure que la température augmente (comme en témoigne la DRX en figure 4.17), mais les états Ti²⁺ (jusqu'à 300 °C) et Ti³⁺ (jusqu'à 400 °C) sont encore présents dans ces échantillons (voir le tableau 4.12). Ils contiennent également de plus en plus de phase amorphe.

C'est seulement à haute température (à 450 °C) que les pré-pics adoptent entièrement la forme des pics de l'anatase, avec la disparition complète des états Ti³⁺ et une diminution drastique de la teneur en azote. Cette évolution concertée est une preuve de l'origine de la forme du pré-pic, totalement lié aux défauts, c'est-à-dire aux états Ti³⁺ provenant de la solution solide Ti(O,N).

Enfin, pour OCTi185R3-450, la région « post-seuil » est assez similaire à celle de l'anatase nanométrique : elles contiennent toutes deux des structures mal résolues (figure 4.25(a)). Cette région étant dominée par les effets de diffusion multiple, le lissage des structures est propre à l'absence d'ordre à très longue distance provenant de la taille nanométrique des échantillons.

4.4.2 EXAFS

Les spectres EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) de nos échantillons et de leurs recuits, ont également été étudiés et comparés à ceux des références. La figure 4.26 montre la Transformée de Fourier (TF) du signal EXAFS pondérée par k², des poudres OCTi185 et OCTi227 par rapport à l'anatase nanométrique et au TiN, qui a été choisi comme référence pour la structure de la CFC (étant donné que le TiO commercial n'est pas un composé pur, voir annexe V). Les spectres ne sont pas corrigés pour le déphasage induit par le calcul de la fonction EXAFS [192].

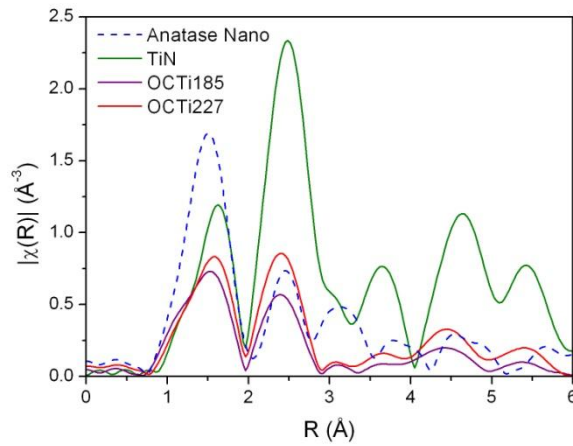


Figure 4.26 – TF de l'amplitude de la fonction EXAFS pour OCTi185 et OCTi227 comparée aux références anatase nanométrique et TiN.

Références

Le signal de TiN présente un premier pic à environ 1,6 Å correspondant aux 6 premières distances Ti-N (2,11 Å). Il est dominé par le second pic à environ 2,5 Å, correspondant aux 12 premières distances Ti-Ti (2,98 Å). Au-delà, les pics bien définis correspondent à une diffusion simple ou multiple sur les atomes bien alignés dans la structure CFC de type NaCl. Pour les références anatase micrométrique et nanométrique, le signal est comparable aux résultats précédemment obtenus pour ces matériaux [193]. Entre les deux, il y a seulement un amortissement de tous les pics dans la phase nanométrique par rapport à la phase massive qui est une conséquence de la taille des nanocristaux. Cet amortissement dépend de la taille des particules, c'est à dire de la fraction des atomes de titane en surface, présentant un défaut de coordination [190]. La figure 4.26 ne présente donc que le spectre de l'anatase nanométrique. Le signal est dominé par le premier pic à environ 1,5 Å (distance apparente) correspondant aux 6 premières distances Ti-O (4 O à 1,93 Å et 2 O à 1,98 Å) et le deuxième pic à 2,5 Å correspond aux 4 premiers voisins Ti à la distance de 3,04 Å. Les pics à plus longue distance correspondent à la somme des contributions des sphères de coordination suivantes (et notamment celles des 4 Ti à la distance de 3,04 Å et des 4 Ti à la distance de 3,8 Å).

OCTi185 et OCTi227

La magnitude de la TF du signal EXAFS des échantillons bruts OCTi185 et OCTi227 est présentée en figure 4.26.

On considère dans un premier temps l'allure générale de la TF de l'amplitude du signal EXAFS pour OCTi227, en raison de sa structure apparente pur CFC en diffraction des rayons X. Les deux premiers pics sont situés à environ 1,5 Å et 2,5 Å. Cela correspond bien à la

première distance titane-oxygène à environ 2 Å et à la première distance titane-titane à environ 3 Å, autour du titane sondé, dans une structure CFC de type NaCl. OCTi185 présente une organisation similaire, avec une intensité du second pic légèrement inférieure.

Si l'on regarde maintenant à plus grande distance, OCTi185 et OCTi227 présentent la même distribution radiale autour de l'atome de titane que la référence de TiN, avec cependant un léger décalage dans les positions des pics. Comparé à la référence TiN, le signal est également légèrement amorti (toutes les intensités des pics sont plus faibles).

Si l'on considère ces similarités dans la distribution radiale autour du titane entre nos échantillons et la référence TiN, ils présentent donc de manière évidente une organisation CFC sur une longue distance, avec un amortissement provenant de leur caractère nanométrique (comme cela a déjà été souligné pour l'anatase nanométrique) et un décalage dans la position des pics provenant de la différence de paramètre de maille entre le TiN et notre matériau, Ti(O,N).

Toutefois, les intensités relatives des deux premiers pics pour nos échantillons ne correspondent pas à ce qui serait attendu pour une structure CFC. Cette analyse qualitative ne semble donc pas suffisante pour décrire notre structure.

Le signal EXAFS $\chi(k)$ (figure 4.27) confirme également que la structure ne peut pas être décrite comme une pure structure CFC puisque les rapports d'amplitude entre les trois premiers pics dans les échantillons OCTi185 et dans la référence TiN, ne sont pas comparables.

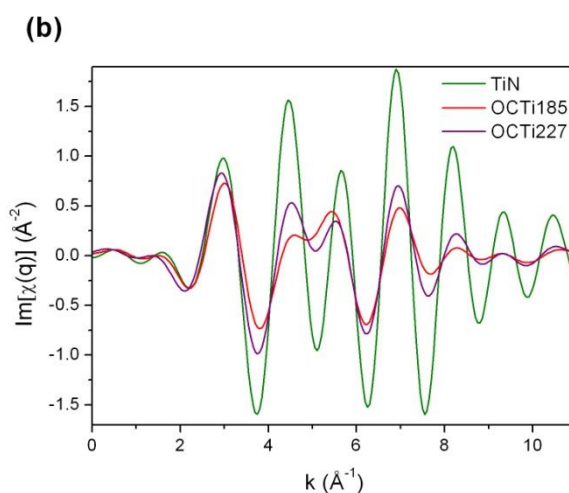


Figure 4.27 – Signaux EXAFS des poudres OCTi185 et OCTi227 comparés à celui de la référence TiN.

Etant donné qu'une modélisation complète des données impliquerait trop de paramètres libres, nous avons simplement utilisé un programme de modélisation par la méthode des moindres carrés pour calculer une décomposition linéaire du spectre d'OCTi227, entre TiO₂ et

TiN affectés chacun par un facteur d'amortissement de Debye-Waller qui simule la taille et l'effet du désordre. Le résultat est présenté sur la figure 4.28.

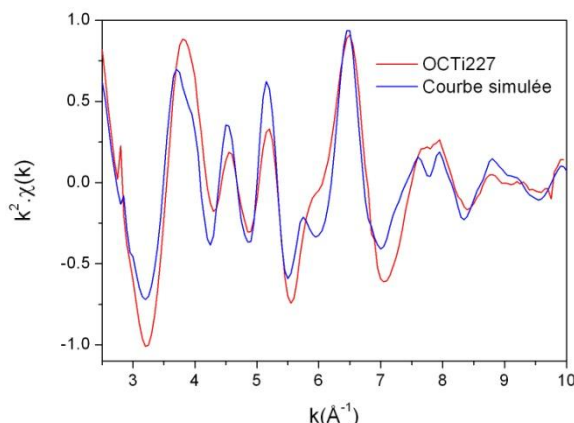


Figure 4.28 – Simulation du signal $\chi(k)$ pour OCTi227 avec une combinaison linéaire de 64 % de TiN et 36 % d'anatase, sur la première distance uniquement.

La meilleure modélisation du spectre d'OCTi227 a été obtenue avec une combinaison de 64% de TiN amortie par un facteur σ de 0,098 Å et de 36% de la première sphère du TiO₂ anatase (σ égal à 0,078 Å). La même modélisation pour OCTi185 conduit à une combinaison de 39% de TiN (facteur σ de 0,11 Å) et 61% de TiO₂ anatase facteur σ de 0,09 Å).

Une modélisation du signal $\chi(q)$ (ΔR (1 – 3 Å)) pour OCTi227 a également été entreprise en utilisant le code Artemis (logiciel IFFEFIT) appliqué sur les deux premiers pics. Un fit de bonne qualité (facteur R = 0,045) peut être obtenu lorsque la première sphère de coordination est modélisée par deux contributions : une contribution de la distance Ti-O dans l'anatase (3,6 O à 2,088 Å) et une contribution de la distance Ti-O dans le TiO (2,4 O à 1,937 Å). La deuxième sphère est modélisée uniquement avec une contribution de 7,5 Ti-Ti à la distance 2,953 Å, c'est-à-dire la distance Ti-Ti dans la structure TiO CFC. On peut ainsi éliminer la contribution d'un ordre à moyenne portée de type anatase.

Nos échantillons, OCTi185 et OCTi227, possèdent donc une structure CFC bien organisée sur une longue distance. Leur ordre à courte distance est cependant modifié par la contribution d'un TiO₂ anatase désordonné, ce qui induit: (i) une diminution de l'intensité du signal de Ti-Ti de la première sphère de coordination (figure 4.26), mais pas de modification de la distribution radiale autour des atomes de titane (l'intensité plus faible du second pic pour OCTi185 est alors expliquée par la proportion d'anatase plus importante dans cet échantillon), (ii) une modification globale du signal EXAFS (figure 4.27).

Effet du traitement thermique

L'évolution de la TF de l'amplitude du signal EXAFS pour l'échantillon OCTi185 après recuit, est donnée sur la figure 4.29.

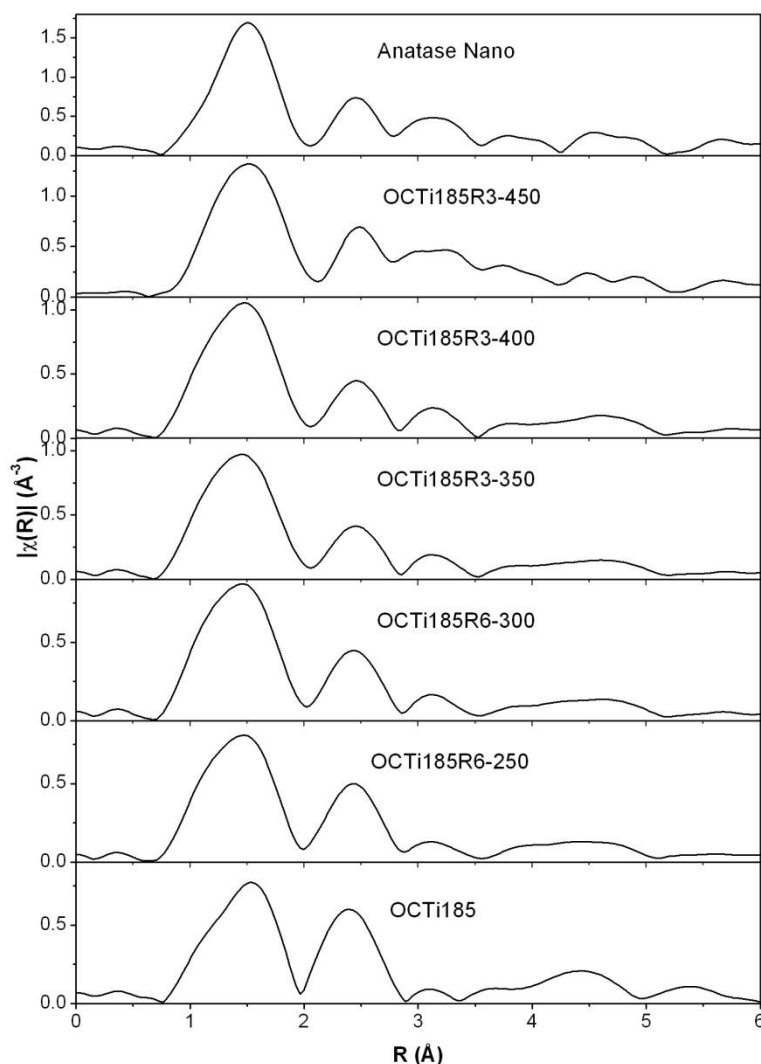


Figure 4.29 - Evolution du signal d'EXAFS après différents recuits d'OCTi185 : OCTi185R6-250, OCTi185R6-300, OCTi185R3-350, OCTi185R3-400 et OCTi185R3-450, comparés à la poudre brute OCTi185 et à la référence anatase nanométrique.

En partant d'OCTi185 jusqu'à la température de recuit de 450 °C, la distribution radiale des atomes autour du titane (en terme de position et d'intensité des pics) est significativement modifiée lorsque la température de recuit augmente. Le signal correspondant aux échantillons recuits à des températures intermédiaires évolue de manière continue entre les deux extrêmes, représentés par la poudre brute et l'anatase.

Lorsque la température de recuit augmente, l'intensité du premier pic (première distance Ti-O) augmente, ce qui correspond à une augmentation du nombre d'oxygène dans la première sphère de coordination. La seconde distance augmente à partir d'une distance Ti-Ti dans le

TiO (2,95 Å) vers une distance Ti-Ti dans l'anatase (3,04 Å). Par ailleurs, l'intensité et l'organisation des pics à plus grande distance sont modifiées, l'arrangement CFC semble tout de même maintenu. Finalement à 450 ° C (échantillon OCTi185R3-450), le signal est clairement modifié : les positions et les intensités des trois premiers pics sont ceux d'une anatase et surtout, les pics grande distance sont entièrement réarrangés pour adopter la forme d'une structure anatase.

Ce résultat explique pourquoi le signal de la phase CFC Ti(O,N) est encore présent jusqu'à 400 °C sur les diagrammes de DRX, puisque qu'elle s'exprime jusqu'à cette température et ce sur une longue distance. A 450 ° C, l'anatase devient alors la seule structure présente. Ceci est cohérent avec les résultats de XANES, où les pics de pré-seuil n'adoptent l'organisation de ceux de l'anatase qu'à 450 ° C et avec l'XPS, où le signal Ti^{3+} caractéristique de la structure Ti(O,N) ne disparaît qu'à 450 °C.

4.4.3 Bilan

Dans le système non recuit Ti (O, N), le signal XANES souligne surtout un effet de structure. La forme des pics de prè-seuil est la signature des états Ti^{3+} et du désordre dans les particules, provenant tout deux des lacunes de titane, c'est à dire d'une non-stœchiométrie dans le système Ti(O, N). De plus, elle peut être liée à la présence d'une phase de TiO_2 désordonnée. La position du seuil indique que le système possède un degré d'oxydation élevé par rapport à ce qui serait attendu pour un monoxyde de titane ou même un nitrure de titane. Il semble qu'il soit déterminé par les états induits par les défauts, résultant vraisemblablement de la non stœchiométrie de notre solution solide Ti(O,N) et de ceux du titane dans une phase désordonnée de TiO_2 . Le signal EXAFS est caractéristique d'une structure CFC de type NaCl, avec un ordre qui s'exprime même à longue distance. Il met aussi en évidence la présence d'une partie d'anatase désordonnée, mais ce sur une courte distance. Le signal est également légèrement amorti en raison de l'échelle nanométrique du système. Enfin, une contribution de la structure Ti(O,N) CFC est maintenue jusqu'à 400 °C.

En conclusion de toutes ces observations, on peut considérer la structure des nanoparticules de Ti(O,N) est composé d'un oxynitrure de titane CFC qui admet des défauts sous la forme de lacunes de titane, vraisemblablement enrobé d'un TiO_2 désordonné. Ce matériau présentant une cristallographie et une structure électronique spécifiques, on peut s'attendre à des propriétés optiques particulières.

4.5 Propriétés optiques

Pour savoir si nos nanoparticules pouvaient répondre au besoin de modifier le seuil d'absorption du TiO₂ classique en le décalant vers la région du visible, nous avons voulu les caractériser du point de vue de leurs propriétés optiques.

Les structures cristallographiques et électroniques sont modifiées lors du recuit sous air. Cela laisse penser que les propriétés optiques le sont aussi.

Dans un premier temps, la couleur des poudres est, dans une certaine mesure un indicatif des propriétés optiques de nos échantillons. Elle est présentée en figure 4.30.



Figure 4.30 - Photos des poudres (a) OCTi185 ; (b) OCTi185R6-250 ; (c) OCTi185R6-300 ; (d) OCTi185R3-350 ; (e) OCTi185R3-400 et (f) OCTi185R3-450.

La poudre non recuite (OCTi185) ainsi que la poudre recuite à la plus basse température (OCTi185R6-250°C) ont une couleur foncée, noire-bleutée à marron. Cette couleur est significative de la trop forte teneur en carbone pour ces échantillons (voir tableau 4.7). La couleur des poudres recuites à plus haute température (OCTi185R6-300 à OCTi185R3-450) évolue continuellement de l'orange foncé au jaune pâle. Il semble donc que ces échantillons présentent une absorption dans la gamme du visible qui évolue avec l'oxydation du matériau. A cause de la présence de carbone, on ne peut pas déterminer les propriétés optiques de notre matériau brut directement. On ne peut la mesurer que pour les échantillons recuits dont le taux

de carbone est assez bas, c'est-à-dire OCTi185R6-300, OCTi185R3-350, OCTi185R3-400 et OCTi185R3-450.

Les spectres d'absorption UV-Visible obtenus par réflexion diffuse sur poudre sont présentés en figure 4.31.

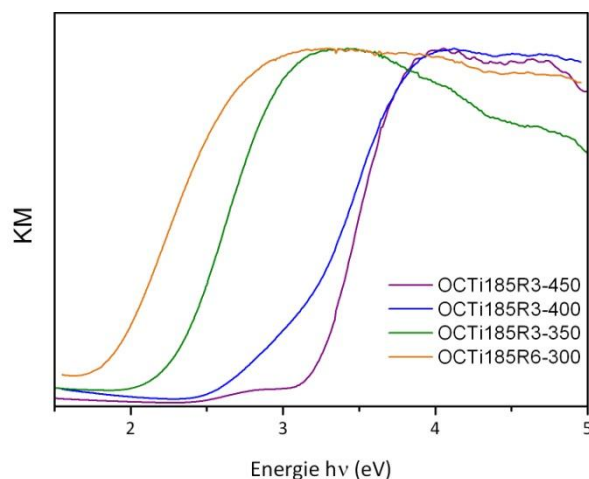


Figure 4.31 - Courbes d'absorption UV-Visible en fonction de l'énergie, obtenues par l'équation de Kubelka-Munk à partir des spectres en réflexion, pour les poudres recuites OCTi185R6-300, OCTi185R3-350, OCTi185R3-400 et OCTi185R3-450.

Dans la mesure où la structure de bandes de ces composés n'est pas connue, l'équation de Tauc ne sera pas employée pour mesurer le gap (voir chapitre 2.2.3). Seule l'absorption calculée par l'équation de Kubelka-Munk à partir des spectres en réflexion diffuse est présentée en figure 4.31. Le seuil d'absorption a donc été déterminé graphiquement sur ces courbes.

Ces mesures présentent un résultat très intéressant puisque le seuil d'absorption optique est très décalé (par rapport aux oxydes de titane plus classiques). Les valeurs des seuils d'absorption correspondant sont reportées dans le tableau 4.13.

Tableau 4.13 - Position du seuil d'absorption en énergie et en longueurs d'ondes pour les recuits d'OCTi185.

Poudre	Seuil d'absorption /eV	Seuil d'absorption /nm
OCTi186R6-300	1,8	688,9
OCTi185R3-350	2,3	539,1
OCTi185R3-400	2,5	496,0
OCTi185R3-450	3,2 et 2,5	387,5 et 496,0

Pour ces quatre recuits, le seuil d'absorption se situe dans la région du visible, ce qui est cohérent avec leur couleur. Plus la température de recuit augmente et plus le seuil se décale vers la région des UV. Finalement, à la température de 450 °C, la poudre retrouve le seuil d'absorption classique du TiO₂ anatase à 3,2 eV. En effet, cette poudre est composée uniquement de dioxyde de titane (et de la phase anatase en grande majorité). Cependant, le taux d'azote de cette poudre n'étant pas nul, on retrouve également une petite zone d'absorption dans le visible, ce qui lui confère sa couleur jaune. Ce résultat correspond aux résultats précédents obtenus pour les dioxydes de titane dopé à l'azote (voir chapitre 3).

La variation du seuil d'absorption optique avec la température de recuit nous pousse à faire le parallèle entre sa position et la position du seuil d'absorption des rayons X déterminée pour les poudres recuite au paragraphe 4.4. La figure 4.32 présente donc cette évolution.

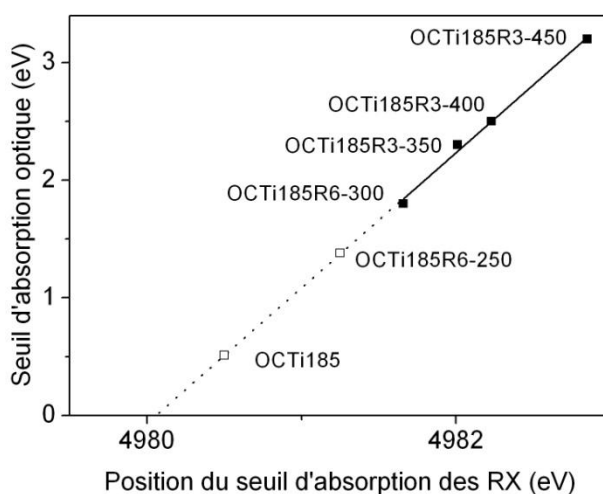


Figure 4.32 - Variation du seuil d'absorption optique en fonction du seuil d'absorption des rayons X déterminés par XANES pour les échantillons recuits OCTi185R6-300 à OCTi185R3-450. La droite en trait plein représente la régression linéaire pour ces échantillons, la partie en pointillés représente son extrapolation pour les échantillons OCTi185 et OCTi185R6-250.

La position du seuil d'absorption des rayons X semble être liée aux propriétés optiques du matériau. La figure 4.32 montre une dépendance linéaire entre le seuil d'absorption optique et le seuil d'absorption des rayons X (le coefficient de détermination de la régression linéaire est de 0,993). Le seuil d'absorption optique est donc déterminé par le degré d'oxydation des échantillons.

Pour l'échantillon OCTi185R6-250, dont le seuil d'absorption ne peut être déterminé directement par spectroscopie UV-visible, il est possible de prolonger la droite de régression

linéaire pour obtenir une approximation. D'après cette droite, le seuil d'absorption optique d'OCTi185R6-250 se situerait à 1,38 eV.

Si on extrapole aussi à l'échantillon OCTi185, on trouve un seuil d'absorption de 0,51 eV qui ne semble plus de même nature que les composés précédents. Ceci est à mettre en relation avec le caractère métallique d'OCTi185 déterminé par le niveau de fermi qui coupe la bande de valence en XPS (figure 4.20).

En conclusion, les propriétés optiques de ce matériau sont très originales. Au départ, le spectre de la bande de valence indique un caractère métallique pour le matériau brut. Mais au recuit sous air, on observe la formation d'un gap sur le spectre de la bande de valence. Cet effet se répercute donc sur le seuil d'absorption optique. Lorsque l'on peut les mesurer ce dernier (quand la teneur en carbone est assez faible), on montre que le matériau absorbe sur une large gamme des longueurs d'ondes du visible. De plus, le seuil d'absorption varie avec la composition chimique de l'échantillon (en azote et en oxygène). Plus il est oxydé, et plus son seuil d'absorption se décale vers les petites longueurs d'ondes.

Finalement, l'étude des oxynitrures réalisée par Graciani *et al.* [136] semble se vérifier dans le cas de nos nanoparticules d'oxynitrures. Premièrement, ces phases sont stables à température ambiante et pression atmosphérique sur un large domaine de concentration en azote et en oxygène. Deuxièmement, pour nos oxynitrures dont la concentration en oxygène est élevée, la structure stable est bien la structure α -TiO. Enfin, selon le degré d'oxydation, ou plus exactement, la proportion d'oxygène dans la structure, les propriétés électroniques et donc optiques, vont varier progressivement entre celles des composés TiN (comportement métallique) et TiO₂ (comportement semi-conducteur).

4.6 Conclusion du chapitre

En adaptant les conditions de pyrolyse laser, il a été possible de synthétiser une phase d'oxynitride de titane sous forme de nanoparticules. Et, en utilisant différentes techniques de caractérisation, nous avons pu proposer une description assez détaillée de la structure et la composition chimique de ce système.

Des considérations cristallographiques et de composition chimique nous ont permis d'identifier cette phase comme étant une solution solide d'oxygène et d'azote dans le titane, dont la structure est cubique à faces centrées, de type NaCl. De plus, il est possible de contrôler l'oxydation de cette phase selon les paramètres de synthèse appliqués.

L'étude de la structure électronique résolue spatialement et en énergie (XPS et EELS) a montré que les nanoparticules sont homogènes, confirmant ainsi l'hypothèse de la solution solide. La nature du carbone dans les poudres provenant de la décomposition du précurseur a également été identifiée comme du carbone amorphe sous la forme d'une couronne non continue autour des nanoparticules. Enfin, la présence d'espèces du titane plus oxydées a été identifiée.

Une étude par spectroscopie d'absorption des rayons X a donné une meilleure interprétation de ces résultats. En calculant la valence « globale » du titane dans notre matériau et en observant les structures précédant le seuil d'absorption et la structure fine du spectre d'absorption, nous avons montré que le matériau initial peut en fait être vu comme une nanoparticule de Ti(O,N) possédant des défauts de structure sous forme de lacunes et d'une phase de dioxyde de titane amorphe.

L'observation de l'évolution de la structure cristallographique et électronique en température sous air apporte une meilleure compréhension de la structure initiale. Premièrement, l'évolution du paramètre de maille de la phase nous pousse à croire que la structure initiale CFC possède une sur-structure de lacunes dans les deux sous-réseaux d'oxygène et de titane. Deuxièmement, le matériau s'oxyde progressivement à partir de la surface. Lors de l'oxydation, la phase CFC est conservée jusqu'à 400 °C tandis qu'une phase de TiO₂, au

départ amorphe, croît et se cristallise de plus en plus en anatase. Troisièmement, au fur et à mesure de l'oxydation, le matériau initial semble subir une transition métal/semi-conducteur.

Enfin, les propriétés optiques de notre matériau ont été mesurées. Le résultat est très intéressant puisqu'il possède une absorption sur un large domaine des longueurs d'onde du visible. De plus, la position du seuil d'absorption optique est corrélée à la position du seuil d'absorption des rayons X. Or, ce dernier est lui-même lié à l'état d'oxydation du matériau, en particulier à la présence des espèces Ti^{3+} qui sont la signature de la phase Ti(O,N).

Finalement, cette dernière propriété des nanoparticules de Ti(O,N) semble la plus intéressante pour leur emploi dans les applications qui font appel à l'utilisation de l'énergie solaire, telles que la photocatalyse ou le photovoltaïque.

Chapitre 5



Application au photovoltaïque

Plan du chapitre

5.1 Contexte et enjeux

5.2 La cellule solaire

5.2.1 Effet photovoltaïque

5.2.2 La cellule solaire à colorant

5.3 Techniques de caractérisations

5.3.1 Microscopie électronique à balayage

5.3.2 Spectroscopie UV-visible

5.3.3 Mesures courant/tension

5.3.4 Mesure du rendement d'absorption

5.4 Mise en œuvre de la cellule solaire (XLim)

5.4.1 Les composants de la cellule

5.4.2 L'élaboration de la cellule

5.5 Résultats

5.5.1 Caractérisation morphologique

5.5.2 Caractérisation électrique

5.6 Conclusion du chapitre

5.1. Contexte et enjeux

La conversion efficace des photons du rayonnement solaire en électricité ou carburant (biomasse ou photosynthèse artificielle) est l'un des défis scientifiques et technologiques les plus importants de ce siècle. On estime qu'en 2050, au moins 20 térawatts produits par les énergies non émettrices de CO₂ seront nécessaires pour éviter les conséquences les plus dramatiques du changement de climat global et pour satisfaire la demande énergétique et éviter un chaos économique [194].

Pour que l'énergie solaire contribue de manière importante à fournir cette énergie sans carbone, son prix doit être compétitif avec celui des énergies fossiles et de l'énergie nucléaire, ainsi qu'avec celui des autres énergies renouvelables. Pour permettre de diminuer le coût de l'énergie solaire, des percées sont encore nécessaires aussi bien en science fondamentale qu'appliquée.

L'énergie solaire reçue sur Terre représente $1,7 \cdot 10^5$ TW. A partir de là, on estime que le potentiel énergétique utilisable est de 600 TW. Pour des « fermes solaires » dont le rendement serait de 10 %, cela représente donc 60 TW qui pourraient être fournis par le photovoltaïque. La production de cellules solaires a augmenté de 30 % par an depuis les 15 dernières années. Elles peuvent être classées en trois générations de cellules, de coût de production décroissant, le but étant d'abaisser le coût de production, sans toutefois diminuer le rendement de manière trop importante.

D'une part, pour atteindre un rendement plus important, des concepts technologiques de plus en plus sophistiqués ont été développés, en allant des cellules à base de silicium cristallin (1^{ère} génération) au silicium amorphe et autres semi-conducteurs, sous forme de films minces (2^{ème} génération), puis de systèmes basés sur une jonction (1^{ère} et 2^{ème} générations) à des systèmes plus complexes à plusieurs jonctions, à génération d'excitons multiples, ou à porteurs chauds (3^{ème} génération) [195]. D'autre part, pour permettre une diminution des coûts, il a fallu sélectionner des technologies plus intéressantes d'un point de vue économique.

Le photovoltaïque à faible coût motive des recherches dans de nombreux domaines : les photoélectrodes sensibilisées par un colorant, le photovoltaïque organique et moléculaire, la génération multiple d'exciton dans les quantum dots, les nanocristaux pour la photoconversion, ou la conversion photoélectrochimique.

Depuis 1968, plusieurs tentatives infructueuses ont été faites pour développer des cellules photoélectrochimiques sensibilisées par un colorant, comme une alternative aux dispositifs photovoltaïques conventionnels de première génération.

En 1991, O'Regan et Grätzel, proposent leur concept de cellules solaires à base de TiO_2 sensibilisées par un colorant organométallique à base de ruthénium, dont le rendement atteint 7-8 % [42]. Depuis, un très grand nombre d'études ont été réalisées pour développer les composants de ces cellules et leurs configurations [196].

Pour ces cellules solaires sensibilisées par un colorant (DSSC, Dye-Sensitized Solar Cell), des rendements record de près de 12 % pour de petites cellules et de près de 9 % pour de petits modules et des données de stabilité prometteuses (stabilité du rendement à 80 °C sur 1000 h), ont été obtenus. De plus, dans des conditions d'utilisation réelles (rayonnement de la lumière diffus par exemple) qui diffèrent des conditions de tests en laboratoire, ces cellules se révèlent plus performantes que les cellules classiques. Enfin, les DSSC offrent la possibilité de concevoir des cellules solaires à faible coût, avec une grande flexibilité dans la forme et la couleur, de masse faible, ouvrant ainsi de nombreuses opportunités commerciales. Une des problématiques les plus cruciales est donc de développer des matériaux et des assemblages permettant d'obtenir des rendements élevés avec des dispositifs de plus grande échelle.

C'est dans ce contexte que l'institut XLim (Université de Limoges, Département MINACOM, Projet Optoélectronique Plastique) a choisi de développer la thématique des cellules solaires à colorants. La stratégie adoptée a été d'une part de minimiser les étapes de réalisation et d'autre part, de développer des cellules basées sur une photoanode poreuse de nanocristaux de TiO_2 issus de la synthèse par pyrolyse laser, afin d'augmenter le rendement en travaillant sur les caractéristiques physicochimiques des poudres et leur mise en forme dans les dispositifs pouvant être adaptés à une plus grande échelle (nécessitant l'utilisation de nanoparticules pouvant être produites à grande échelle). Les résultats présentés dans ce chapitre sont donc le fruit d'une étroite collaboration entre le LFP et MINACOM, en particulier dans le cadre de mon travail de thèse et de celui d'Hussein Melhem dirigé par Catherine Di Bin, Bernard Ratier et Johann Bouclé de l'institut XLIM.

5.2. La cellule solaire

5.2.1 Effet photovoltaïque

La conversion de l'énergie solaire en électricité dans les cellules solaires est basée sur l'effet photovoltaïque. Celui-ci consiste en trois étapes :

- L'absorption d'un photon par le matériau constituant la cellule,
- La génération d'une paire de charges électriques,
- La diffusion des charges dans le matériau jusqu'à des électrodes qui les collectent.

Les charges peuvent alors circuler dans un circuit externe et générer un courant.

Paramètres photovoltaïques.

Le soleil émet sa lumière pour des longueurs d'ondes allant de l'ultraviolet à l'infrarouge, en passant par le visible. Mais le flux de photons reçu sur Terre est influencé par l'absorption et la diffusion de la lumière par l'atmosphère terrestre (et donc par la position du soleil). Lorsque le ciel est dégagé, le flux maximal est reçu sur la surface quand le soleil est à son zénith, les rayons ont donc une longueur de trajet dans l'atmosphère qui est minimum. Ce trajet dans l'atmosphère est représenté par un coefficient appelé *Air Mass* (AM) défini par $AM = 1/\cos(\varphi)$, où φ est l'angle d'élévation du soleil. Le spectre solaire standard employé pour les mesures de rendement des cellules solaire est l'AM 1.5 G (global) qui donne $\varphi = 42^\circ$. Ce spectre est normalisé pour que l'intégrale de l'irradiance soit de 1000 W.m^{-2} . Le spectre AM 1.5 G est donné en figure 5.1.

Cette figure présente également le courant maximal (en conditions de court-circuit) que produirait une cellule solaire convertissant en courant électrique tous les photons incidents, dont les longueurs d'ondes seraient inférieures à son seuil d'absorption optique.

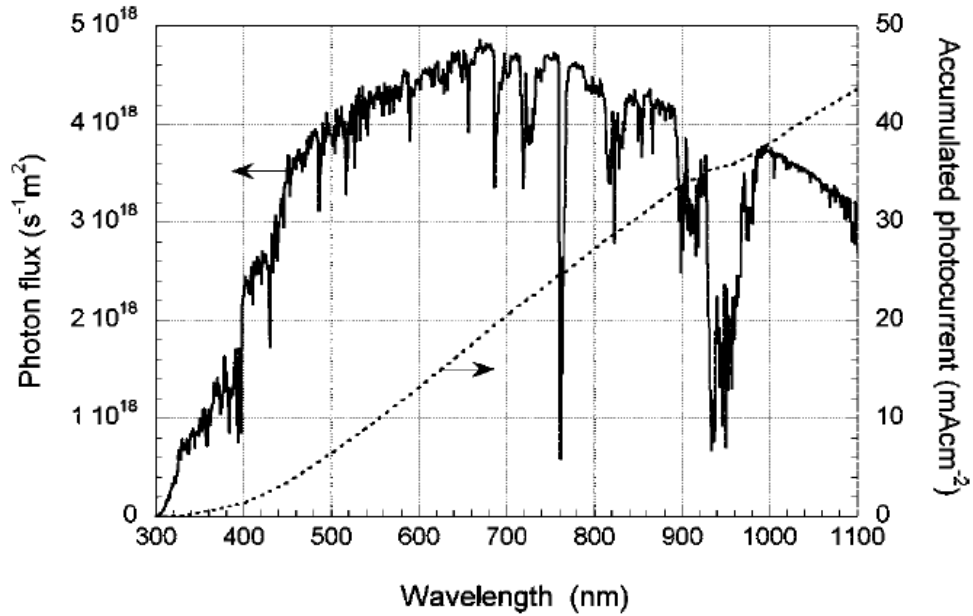


Figure 5.1 - Flux de photons du spectre AM 1.5 G normalisé à 1000 W.m^{-2} et photocourant accumulé équivalent calculé [196].

La figure 5.2 schématise le comportement électrique d'une cellule photovoltaïque dans l'obscurité et sous éclairage.

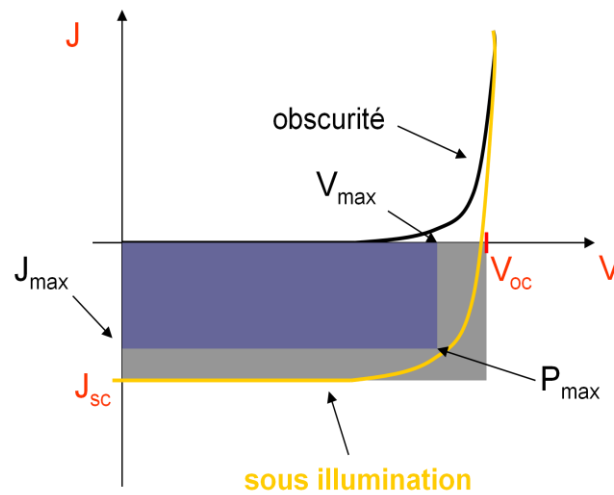


Figure 5.2 - Caractéristique J/V d'une cellule solaire dans l'obscurité et sous éclairage d'après [197].

Le rendement global de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, η , pour une cellule solaire, est donné en fonction de la densité de courant de court-circuit J_{sc} , la tension de circuit ouvert V_{oc} , le facteur de forme de la cellule FF et l'intensité de lumière incidente P_{in} par la relation :

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

Le facteur de forme est défini comme le ratio de la puissance maximale P_{\max} de la cellule solaire par unité d'aire divisée par J_{sc} et V_{oc} , avec $0 \leq FF < 1$. Il caractérise la forme de la courbe I/V :

$$FF = \frac{P_{\max}}{J_{sc} V_{oc}}$$

La puissance maximale pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque correspond au produit maximal du photocourant et de la tension.

Un autre paramètre important de la cellule, est le rendement quantique externe (IPCE, Incident Photon-to-current Conversion Efficiency). L'IPCE correspond au flux d'électrons produit par la cellule dans le circuit externe sous illumination monochromatique de longueur d'onde λ , divisé par le flux de photons Φ qui irradie la cellule à cette même longueur d'onde :

$$IPCE = \frac{J_{sc}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)}$$

Et donc,

$$IPCE = \frac{hc}{e\lambda} \cdot \frac{J_{sc}(\lambda)}{P_{in}(\lambda)}$$

où e est la charge élémentaire et P_{in} est l'intensité de lumière incidente. J_{sc} s'exprime en $A \cdot cm^{-2}$ et P_{in} s'exprime en $W \cdot cm^{-2}$.

5.2.2 La cellule solaire à colorant (DSSC)

Le schéma de principe d'une cellule solaire à colorant est présenté en figure 5.3.

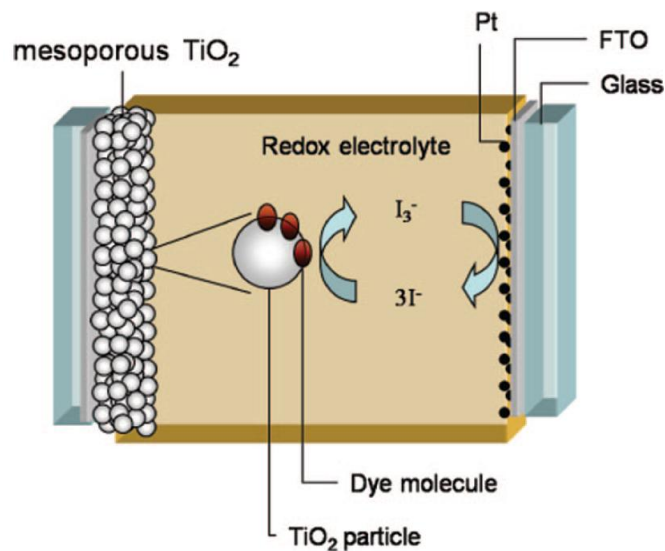


Figure 5.3 – Schéma d'une cellule solaire à colorant d'après [196].

Le cœur de la cellule repose sur une couche mésoporeuse d'oxyde semi-conducteur élaborée à partir d'un réseau de nanoparticules de dioxyde de titane frittées pour permettre la conduction électronique. Typiquement, l'épaisseur du film est d'environ 10 μm et la taille des nanoparticules est de 10 à 30 nm, avec une porosité de 50 à 60 %. La couche mésoporeuse est déposée sur un oxyde transparent conducteur (TCO) lui-même sur un substrat en plastique ou en verre.

La surface de la couche nanocristalline est recouverte d'une monocouche de colorant qui assure l'absorption des photons incidents et le transfert des charges. L'excitation lumineuse du colorant conduit à l'injection d'un électron dans la bande de conduction de l'oxyde, ce qui laisse le colorant dans un état oxydé.

Le colorant retrouve son état fondamental par le transfert d'un électron de l'électrolyte, qui est en général un solvant organique contenant le couple redox iodure/triiodure (I^-/I_3^-). Les ions I_3^- formés par l'oxydation des ions I^- diffusent sur une courte distance ($< 50 \mu\text{m}$) à travers l'électrolyte vers la cathode, recouverte d'une fine couche de platine, qui permet de catalyser le transfert d'électron pour réduire les ions I_3^- en ions I^- et terminer ainsi le cycle de régénération.

La tension générée sous éclairage correspond à la différence entre le potentiel électrochimique de l'électron aux deux contacts, qui est généralement, pour une DSSC, la différence entre le quasi-niveau de Fermi des électrons de la couche mésoporeuse de TiO_2 et le potentiel redox de l'électrolyte.

Le processus de transfert d'électron dans une DSSC est présenté en figure 5.4. Le système représenté ici est à base de l'électrolyte I^-/I_3^- et du colorant N3, schématisé en figure 5.5. Ce colorant, introduit en 1993 [198], avait alors permis d'accéder à un rendement record de 10 %. Il est encore actuellement le colorant offrant les meilleurs rendements. En plus des chemins électroniques désirés (0, 2, 3, 4 et 7) sont représentés les processus parallèles de pertes électroniques (1, 5 et 6).

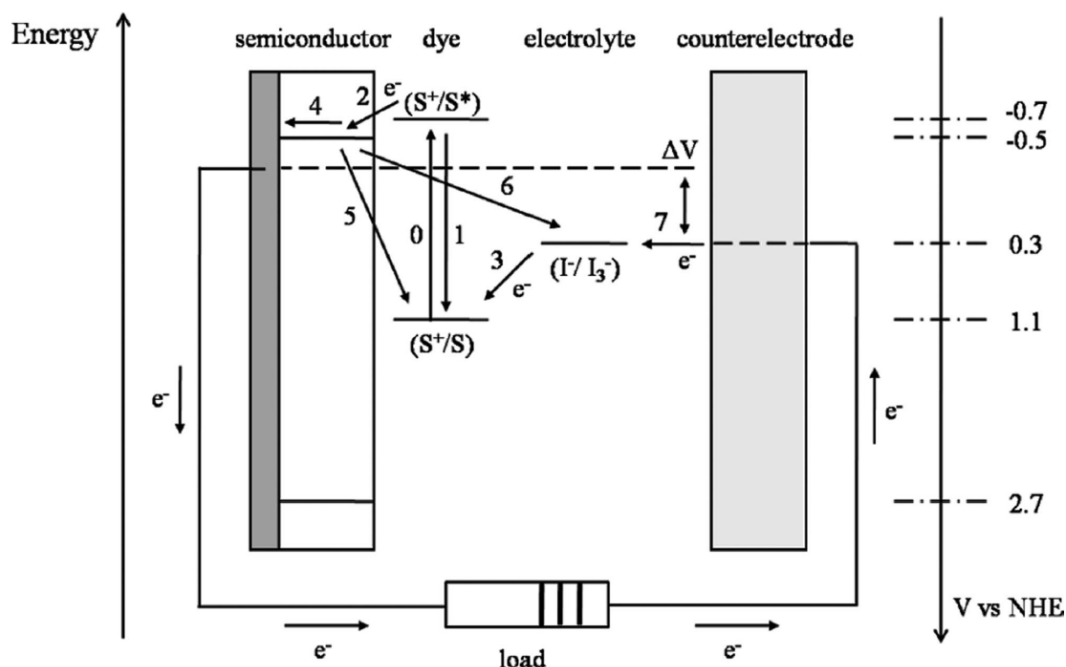


Figure 5.4 – Processus de transfert électronique dans une cellule solaire à colorant (chemins 0 à 7). Les potentiels pour une cellule à base du couple redox I^-/I_3^- et du colorant N3 sont donnés d'après Hagfeldt.

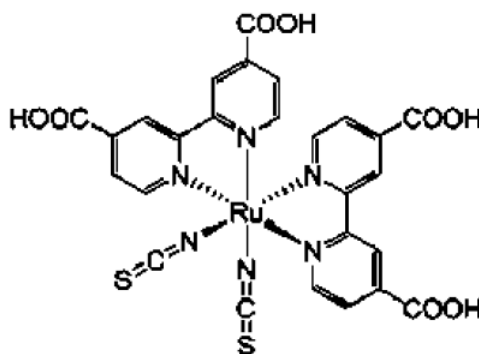


Figure 5.5 – Formule semi-développée du colorant N3 à base de ruthénium.

La *réaction 0* correspond à l'absorption par le colorant (système S^+/S) d'un photon dont la longueur d'onde est plus faible que son seuil d'absorption (système S^+/S^*).

La *réaction 1* est la désexcitation du colorant jusqu'à son état stable. La vitesse de la réaction est donnée par le temps de vie de l'espèce excitée S^* du colorant qui, pour des complexes typiques à base de ruthénium, est de 20 à 60 ns.

La *réaction 2* est l'injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Pour que le processus de transfert de charge soit efficace, la vitesse de la réaction doit être inférieure à celle de la réaction 1. Ce transfert est en fait ultra-rapide (de l'ordre de 50 - 150

femtosecondes) avec des colorants au ruthénium, ce qui explique les performances très intéressantes des cellules DSSC [199].

Suite à l'oxydation du colorant (espèce S^+), le processus idéal représenté par la *réaction 3* consiste en ce qu'un électron provenant de l'électrolyte soit cédé au colorant. Le temps caractéristique de cette réaction est de l'ordre de la microseconde.

La *réaction 4* correspond au transport des électrons à travers la couche nanocristalline de TiO_2 qui peut être vue comme un ensemble de particules individuelles à travers lequel les électrons peuvent sauter de nanocristal en nanocristal.

Les *réactions 5 et 6* entrent en compétition avec la réaction 3 et consistent en la recombinaison de l'électron de la bande de conduction du semi-conducteur avec le colorant oxydé (réaction 5), ou l'électrolyte oxydé (réaction 6). La vitesse de la réaction 5 dépend de la concentration d'électrons dans la BC du TiO_2 et donc du flux de photons. Le temps caractéristique suit une loi multi-exponentielle et peut varier de la milliseconde à la microseconde. En principe, la réaction 6 peut se produire soit à l'interface semi-conducteur/électrolyte, soit à l'anode aux endroits où celle-ci est exposée à l'électrolyte. Ce dernier phénomène peut être évité en déposant une couche barrière compacte d'oxyde directement sur l'anode. Le temps caractéristique de la réaction 6 dépend du temps de vie de l'électron. Avec le système I^-/I_3^- le temps de vie est très long comparé aux autres systèmes redox et est de l'ordre de 1 à 20 ms.

Enfin la *réaction 7* permet d'achever le cycle de transfert d'électrons puisque c'est la réduction de l'électrolyte au niveau de la contre électrode. Cette réaction peut être catalysée dans le cas de l'électrolyte I^-/I_3^- en déposant une fine couche de nanoclusters de platine sur le substrat en verre conducteur.

Presque 20 ans après l'introduction de la cellule « de Grätzel » classique, décrite en figure 5.3 basée sur le système comprenant l'électrolyte liquide I^-/I_3^- et le colorant à base de ruthénium N3, les cellules élaborées à l'heure actuelle emploient encore les mêmes types de colorant, de nanoparticules et d'électrolytes. Cependant, pour palier aux inconvénients de cette cellule, qui sont en grande partie liés au caractère corrosif, volatil et instable de l'électrolyte, de très nombreux composants alternatifs aux composants usuels des DSSC ont été étudiés.

Pour le *colorant*, les complexes à base de ruthénium sont ceux qui ont donné les meilleurs résultats jusqu'à présent. Mais d'autres complexes organométalliques à base d'osmium ou de fer par exemple comme les phtalocyanines ou les porphyrines ont été développés. D'autre

part, des colorants organiques, non métalliques peuvent être employés avec de bons rendements de l'ordre de 10 % tels que les composés de type indoline.

En ce qui concerne *l'électrolyte* ou *le conducteur de trous*, les électrolytes basés sur le système redox I/I_3^- sont les plus employés. Les solvants organiques à base de nitrile donnent les meilleurs rendements, tandis que la gélification du solvant ou l'utilisation de liquides ioniques permettent une stabilité accrue, avec cependant un rendement moins important. D'autres systèmes redox ont donné de très bons résultats, comme les systèmes à base de cobalt, les systèmes $SCN^-/(SCN)_3^-$ et $SeCN^-/(SeCN)_3^-$, ou les systèmes organiques basés sur le système redox TEMPO par exemple (un radical stable [200]). Enfin des systèmes très intéressants ont été mis au point pour le développement de cellules solaires à colorant tout solide (SSDSSC, Solid State Dye Sensitized Solar Cells) qui emploient des semi-conducteurs de type p (CuI ou CuSCN) ou un conducteur de trous organique tel que des polymères conducteurs ou des verres moléculaires basés sur le système triarylamine. C'est dans ce dernier cadre que se situera notre étude.

Le matériau employé pour la *photoanode* a lui aussi généré un grand nombre d'études. Les oxydes sont de préférence le dioxyde de titane TiO_2 , qui permet toujours d'obtenir les meilleurs rendements et l'oxyde de zinc ZnO dans lequel la mobilité électronique est supérieure comparée au TiO_2 et qui peut être facilement synthétisé sous forme cristalline et avec une très grande variété de morphologies. Grâce à son seuil de BC plus bas que le TiO_2 , l'oxyde d'étain SnO_2 est également envisagé en combinaison de colorants de faible LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) qui ne procurent pas une injection efficace d'électrons dans la BC du TiO_2 . Enfin, l'oxyde de niobium Nb_2O_5 donne une bonne valeur de V_{oc} grâce à son seuil de BC plus élevé que celui du TiO_2 . Différentes morphologies basées sur les nanoparticules, les nanofibres et tubes ou les structures cœur-coquilles sont également proposées afin d'améliorer le transport des charges dans le semi-conducteur et le remplissage des pores par l'électrolyte.

Enfin, *la contre électrode* (la cathode) peut être métallique, comme un verre conducteur platiné par exemple, ou à base de carbone ou de polymère conducteur.

5.3 Techniques de caractérisations

Pour caractériser le fonctionnement des cellules solaire à colorant, il est nécessaire d'étudier chaque phase et composants de la conception. Plusieurs techniques pour la pluparts non destructives ont donc été développées pour mesurer les processus internes d'une cellule solaire à colorant complète dans des conditions normales d'éclairement.

5.3.1 Microscopie électronique à balayage MEB

La microscopie électronique à balayage a été employée pour observer la morphologie des cellules solaire. D'une part, l'observation de la surface de la couche poreuse de TiO_2 , avant la sensibilisation, l'infiltration par l'électrolyte et le dépôt de la contre électrode, permet de confirmer que la couche photosensible présente une porosité adéquate. D'autre part, l'observation de la tranche de la cellule finie (préalablement coupée en deux pour l'observation), permet de contrôler les épaisseurs et porosité des différentes couches déposées. Expérimentalement, les mesures ont été réalisées à l'aide d'un MEB Karl Zeiss Ultra 55 à colonne Leo Gemini (CEA/SPAM - EdNa). Les dépôts étant réalisés sur un substrat de verre non conducteur, des chemins conducteurs de laque d'argent ont été déposés sur les échantillons, afin d'éviter des problèmes de charge. La tension de travail utilisée a été de 3 ou 5 kV, pour une ouverture de 30,00 μm et des grossissements de 20 000 à 300 000 fois.

5.3.2 Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible a été employée pour mesurer les gammes d'absorption des cellules. Les mesures ont été réalisées en absorption, sur un spectromètre SAFAS D.E.S. 200, à double faisceau, pour une gamme spectrale de 170 à 950 nm.

5.3.3 Mesures courant/tension

La caractéristique densité de courant/tension (J/V) d'une cellule solaire sous éclairement est utilisée pour déterminer le rendement de conversion η .

Les mesures ont été réalisées sous air, avec une source de courant-tension Keithley 2400, dans l'obscurité et sous éclairement à l'aide d'un simulateur d'émission solaire (Atlas Solarconstant 575PV). Le désaccord spectral entre le simulateur et le spectre solaire AM 1.5 G est corrigé par un facteur de désaccord [201] et l'irradiance du simulateur est ajustée de

manière à ce qu'elle soit égale à la valeur de 100 mW.cm^{-2} , pour les cellules testées, à l'aide d'une cellule de référence en silicium certifiée (NREL).

5.3.4 Mesure de rendement quantique externe

La réponse spectrale d'une cellule est déterminée en mesurant le rendement de conversion photon incident/courant (IPCE). Les mesures d'IPCE ont été réalisées à l'aide d'une lampe à xenon monochromatisée (Newport, 75 W). Le photocourant, mesuré en régime statique par un picoampéromètre calibré (Keithley 485), est comparé au courant mesuré pour un photo-détecteur calibré en silicium dont la réponse spectrale est connue (Newport).

5.4 Mise en œuvre de la cellule solaire

L'élaboration et l'optimisation des cellules solaires à colorant à base de nanoparticules de TiO_2 issues de la synthèse par pyrolyse laser, présentées dans les chapitres précédents de ce travail, ont fait l'objet de la thèse d'Hussein Melhem à l'institut XLim [202].

5.4.1 Les composants de la cellule

Le choix des composants de la cellule a été fait dans l'optique de réduire le nombre d'étapes de conception tout en conservant un faible coût et également d'employer des matériaux et procédés transposables à la fabrication de modules de plus grande échelle. Ce faisant, il est nécessaire de choisir des composants dont l'association permettra un rendement élevé.

La photoanode poreuse

La performance d'une cellule solaire à colorant repose principalement sur la photoanode à base d'oxyde métallique nanostructuré. En 1991, c'est l'emploi d'une électrode de dioxyde de titane mésoporeux, avec une surface spécifique interne élevée capable de supporter une monocouche de colorant, qui a permis le développement des DSSC. Depuis, bien que d'autres oxydes aient été employés, ce sont les cellules à base de TiO_2 qui présentent les meilleurs rendements.

Pour l'élaboration des DSSC, bien que les phases rutile et anatase conduisent à des performances similaires, c'est la phase anatase qui est préférée pour la conversion de l'énergie solaire, en raison d'une légère amélioration du transport des charges et d'une augmentation du niveau de Fermi [203].

L'électrode de TiO_2 est donc un composant critique des DSSC puisqu'elle influe directement sur le rendement de la cellule finale. Les paramètres déterminants sont la porosité et la capacité d'établir un chemin de percolation adéquat pour le transfert des électrons.

Dans ce contexte, une électrode poreuse a été réalisée à base de nanoparticules de dioxyde de titane synthétisées par pyrolyse laser. Comme on l'a vu précédemment, la pyrolyse laser permet d'obtenir des nanocristaux de TiO_2 dont les propriétés physiques sont ajustables et bien définies (taille, phase cristalline et agglomération, via la surface spécifique) et c'est un procédé « propre » qui n'emploie pas de solvants. De plus, les taux de production déjà importants à l'échelle du laboratoire, de l'ordre de 20 g/h, peuvent être très élevés (de l'ordre du kilogramme par heure) sur des installations pilotes [166].

Nanoparticules de TiO₂. Le choix des nanoparticules de TiO₂ s'est porté sur la poudre OCTi147. Avant utilisation, elle a subi un traitement thermique d'élimination du carbone, c'est-à-dire un recuit sous air synthétique de 3 h à 400 °C. La distribution en taille et le diffractogramme de rayons X de la poudre OCTi147R3-400 sont présentés en figure 5.6.

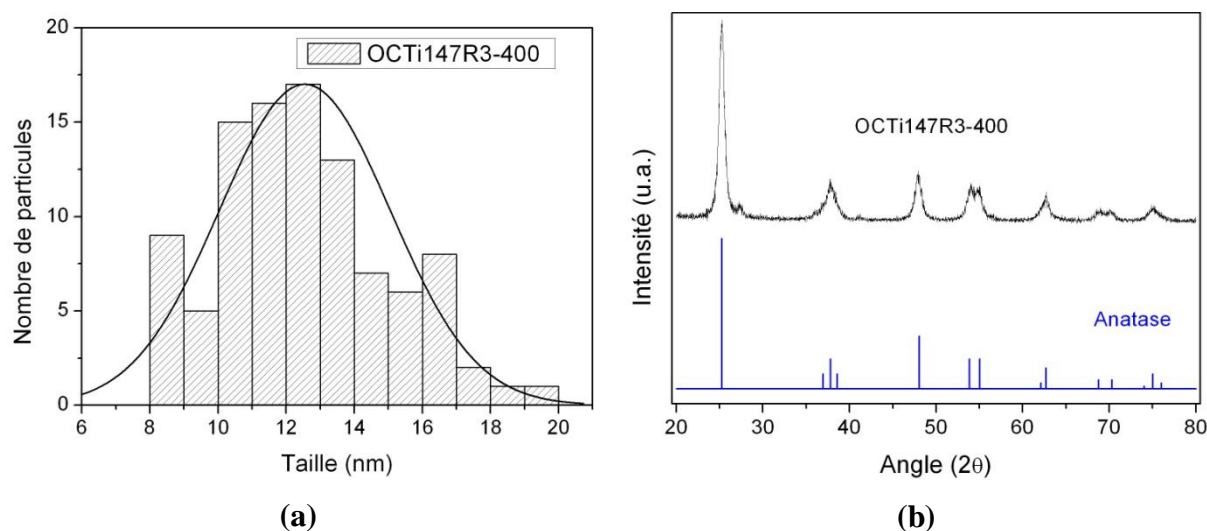


Figure 5.6 - (a) Distribution en taille obtenue à partir des clichés MET et (b) diffractogramme de la poudre OCTi147R3-400 utilisée pour l'élaboration des cellules solaires.

La taille moyenne des particules de cet échantillon est de 12,5 nm avec une faible distribution en taille (l'écart type est de 2,5 nm). La structure cristallographique présentée en figure 5.6(b), montre que la poudre est composée presque uniquement de la phase anatase (> 95 %). Enfin, les nanoparticules présentent une surface spécifique importante de 92 m²/g.

Nanoparticules de N-TiO₂. Les premières études qui rapportent l'emploi de nanoparticules de TiO₂ dopées et en particulier dopées à l'azote, montrent que les caractéristiques électriques des cellules peuvent être améliorées (en particulier le photocourant) ce qui a pour effet d'augmenter le rendement de ces cellules [204].

Pour caractériser l'influence du dopage de nos nanoparticules sur le rendement photovoltaïque, un échantillon de TiO₂ dopé azote a donc aussi été sélectionné.

Le choix s'est porté sur OCTi187, dont les caractéristiques cristallographiques sont semblables à celles d'OCTi147, de manière à comparer les cellules élaborées à partir de ces deux poudres du point de vue du dopage. OCTi187 a également été recuite pendant 3 h à 400 °C avant emploi, pour éliminer le carbone issu de la synthèse. La distribution en taille et le diffractogramme de rayons X de la poudre OCTi187R3-400 sont présentés en figure 5.7.

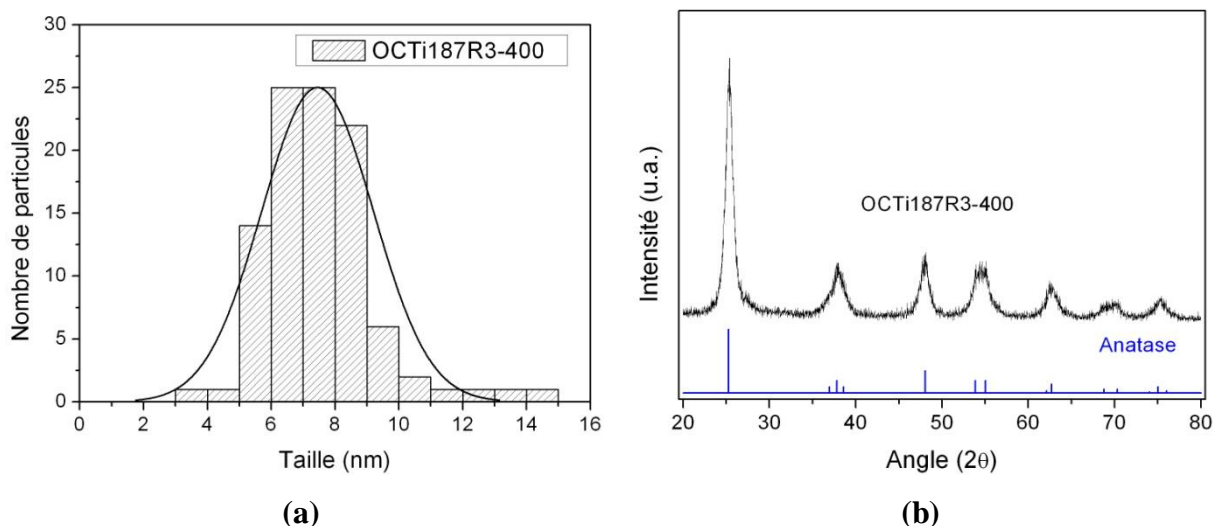


Figure 5.7 - (a) Distribution en taille obtenue à partir des clichés MET et (b) diffractogramme de la poudre OCTi187R3-400 utilisée pour l'élaboration des cellules solaires.

La taille moyenne de cet échantillon est de 7,5 nm avec une faible distribution en taille (l'écart type est de 1,8 nm). La structure cristallographique présentée en figure 5.7(b), montre que la poudre est composée presque uniquement de la phase anatase (> 95 %). Le taux d'azote mesuré pour la poudre recuite est de 0,52 % massique, ce qui correspond bien à un dopage. Enfin, les nanoparticules présentent une surface spécifique importante et supérieure à celle d'OCTi147R, de 123 m²/g.

Les propriétés optiques de ces deux poudres ont été mesurées par réflexion diffuse. Les courbes d'absorption modifiées sont présentées sur la figure 5.8.

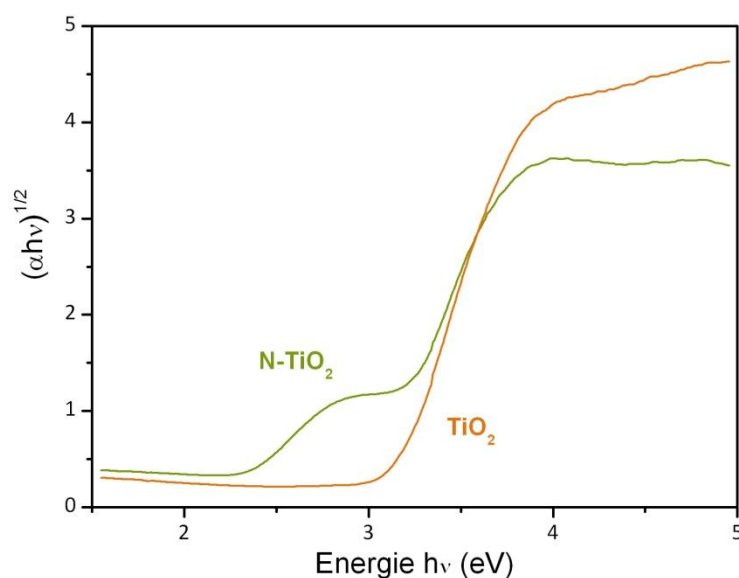


Figure 5.8 - Courbes d'absorption modifiée des poudres de TiO₂ non dopée et dopée azote, employées pour la fabrication des photoanodes poreuses.

Comme le montre la figure 5.8, la poudre dopée présente bien une absorption dans la région du visible, par rapport à la poudre non dopée, qui présente le gap classique de l'anatase à 3,2 eV, dans l'ultraviolet. On peut alors s'attendre à une augmentation de l'IPCE pour les longueurs d'ondes du visible ce qui conduirait à un meilleur rendement [205]. De plus, l'ajout d'azote dans les nanoparticules de TiO_2 constitue un dopage de type n. On s'attend donc à une augmentation du niveau de Fermi dans les poudres dopées et à une amélioration de la mobilité des charges [204]. L'utilisation de ces deux poudres permettra donc d'observer l'effet du dopage sur les caractéristiques des cellules solaires.

Le colorant

Pour une utilisation optimale, le photosensibilisateur doit présenter plusieurs caractéristiques essentielles :

- Son spectre d'absorption doit couvrir toute la gamme du visible et si possible une partie de la gamme IR ;
- Il doit posséder des groupements capables de s'accrocher à la surface du semi-conducteur (groupements de type $-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$,...) ;
- Son niveau excité doit être supérieur en énergie au seuil de la bande de conduction du semi-conducteur pour permettre un transfert efficace de l'électron ;
- Pour permettre une régénération efficace du colorant, son niveau oxydé doit être plus positif que le potentiel redox de l'électrolyte ou que le niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) du transporteur de trous solide ;
- Son agrégation doit être limitée sur la surface du semi-conducteur, soit en optimisant sa géométrie, soit en ajoutant un co-adsorbant ;
- Enfin, il doit être stable thermiquement et sous éclairage.

Face à l'emploi des colorants à base du métal noble ruthénium, les colorants organiques présentent plusieurs avantages : leurs structures moléculaires sont diverses et facilement modifiables avec un coût plus faible et surtout, leur coefficient d'extinction molaire est souvent plus élevé que pour les colorants inorganiques. De ce fait, des centaines de colorants organiques ont été synthétisés et testés.

Le choix du colorant s'est porté sur le D102 (qui est commercialisé, Mitsubishi Paper Mills Limited, Japon) et dont la structure est présentée en figure 5.9. Ce colorant a été employé pour la première fois par Horiuchi et Uchida en 2003 [206]. Le rendement obtenu était alors de 6,1 %, dépassant les rendements obtenus avec l'emploi du colorant à base de ruthénium N179. Son coefficient d'extinction molaire est élevé et de $55\,800\text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 491 nm [207].

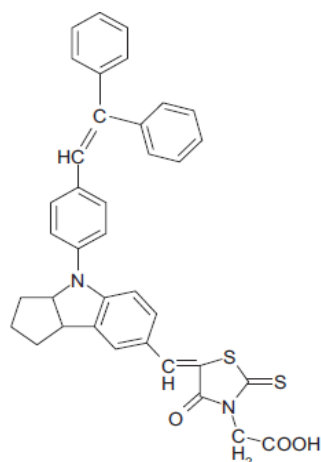


Figure 5.9 - Structure du colorant D102, molécule de la famille des indolines.

Bien que des colorants dérivés de la structure indoline aient depuis montré des rendements plus importants [208] ce colorant ne nécessite pas l'emploi de co-adsorbants grâce à sa géométrie.

L'électrolyte ou le conducteur de trous

De plus en plus, l'emploi d'un électrolyte liquide volatil est évité, à la faveur de liquides ioniques, dont les premiers et les plus utilisés restent les liquides ioniques de la famille des sels d'imidazolium [209], ou bien à la faveur de conducteurs de trous organiques solides. Cela permet de réduire les fuites et d'augmenter le temps de vie du dispositif, tout en réduisant le nombre d'étapes d'élaboration [210].

Dans le cas de conducteurs de trous organiques, les charges positives se déplacent par un mécanisme de sauts entre deux molécules voisines, par opposition avec les systèmes redox des électrolytes liquides, où les charges positives sont transportées grâce aux mouvements des molécules.

Ici, le conducteur de trous utilisé est un verre moléculaire solide : le 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-*p*-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluorène (spiro-OMeTAD, Merck KGaA, Allemagne). Sa structure est représentée en figure 5.10.

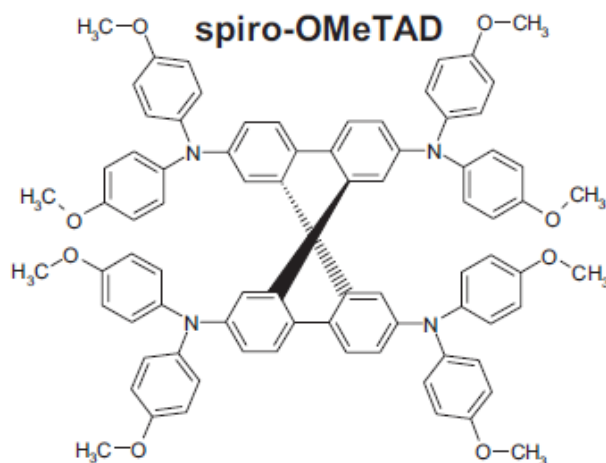


Figure 5.10 – Structure du spiro-OMeTAD.

Le spiro-OMeTAD a été pour la première fois employé par Bach *et al.*, en 1998. Depuis, des rendements supérieurs à 6 % ont été obtenus avec des colorants organiques ou inorganiques [211], [212]. Ce rendement maximal est moins élevé que dans le cas des cellules avec électrolytes liquides, en raison d'un remplissage des pores du TiO_2 délicat, et d'une recombinaison des charges dans le conducteur de trous solide plus importante.

La contre électrode

La cathode employée lors de ce travail est une électrode en or. L'emploi d'un conducteur de trous solide à la place de l'électrolyte ne nécessite pas de catalyseur de la réaction de régénération de l'électrolyte de son état oxydé à son état initial. De plus, le caractère corrosif de l'électrolyte employé initialement ne permettait pas d'utiliser des collecteurs de charges classiques en argent ou en or. Enfin, l'or permet d'établir un contact ohmique convenable avec le spiro-OMeTAD [213].

La géométrie finale de la cellule solaire à colorant tout solide est présentée en figure 5.11.

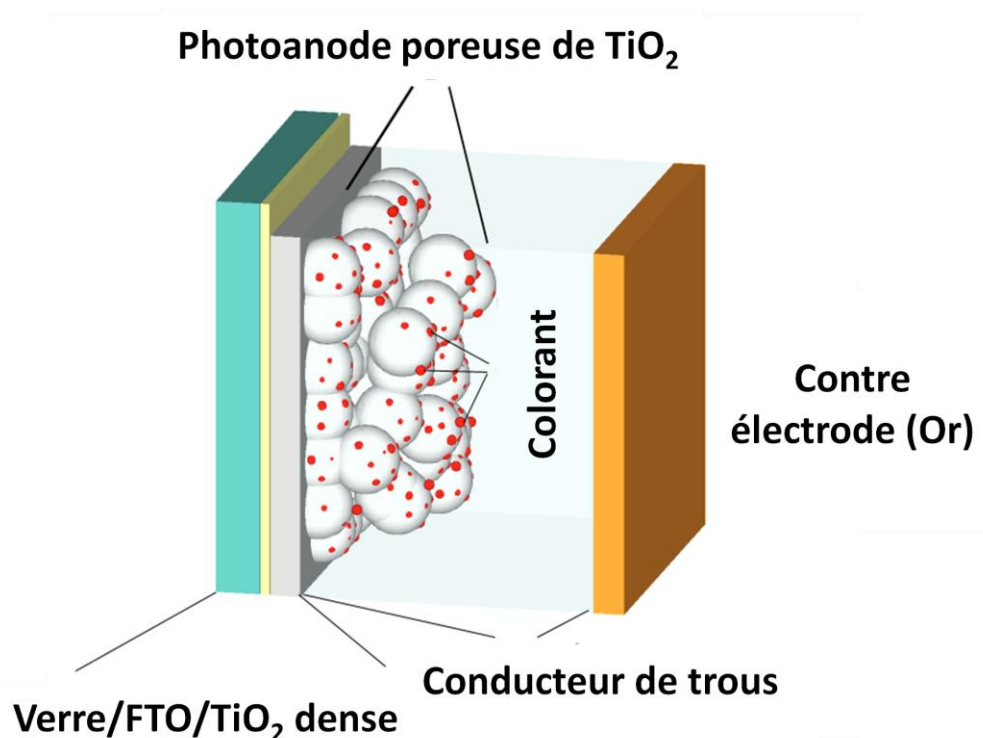


Figure 5.11 – Schéma de la cellule solaire à colorant, à conducteur de trous organique solide.

5.4.2 Les étapes d'élaboration

L'élaboration complète de la cellule solaire à colorant tout solide se fait en 7 étapes, qui sont décrites dans ce paragraphe.

Etape 1 : Préparation du substrat conducteur

Des substrats carrés de $12 \times 12 \text{ mm}^2$ en verre, commerciaux (Solaronix, Suisse) ont été utilisés, avec une épaisseur de 2 mm (le verre moins épais se déformant lors des étapes en température). Ces substrats sont recouverts d'une couche conductrice d'oxyde d'étain fluoré, *FTO* (Fluorinated Tin oxide) dont l'épaisseur est de 30 nm. Sa résistance carrée est de $10 \Omega/\square$ et sa transmission des longueurs d'ondes du visible est de l'ordre de 80 à 85 %.

La surface subit ensuite une gravure qui permet de conserver certaines parties seulement de la couche conductrice et éviter ainsi les contacts anode/cathode, responsables de courts-circuits. Pour cela des masques en scotch[®] sont déposés sur les parties que l'on veut conserver, la surface subit alors un traitement Zn/HCl (20 mg/cm² de poudre de zinc sont déposés, puis 1 ml/cm² d'HCl). La surface est essuyée puis nettoyée 3*10 min aux ultrasons, dans des bains d'acétone, d'isopropanol, puis d'eau déminéralisée. La figure 5.12 représente les zones finalement recouvertes ou non de la couche conductrice, après ce traitement.

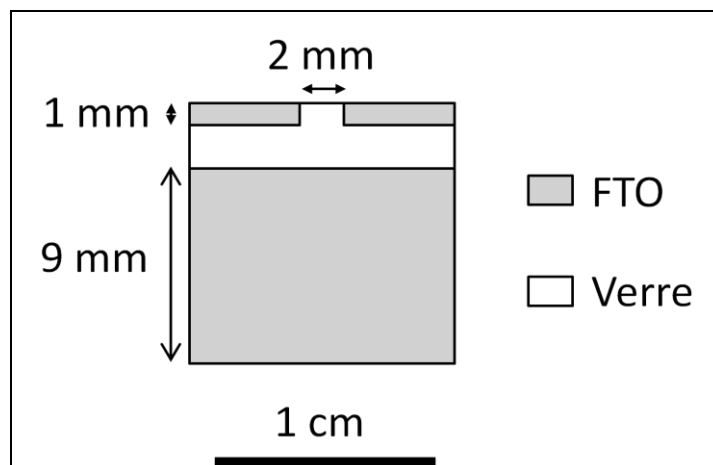


Figure 5.12 – Schéma du substrat vu de dessus après définition des zones conductrices et isolantes.

Etape 2 : Dépôt de la couche dense de TiO_2

Afin d'éviter les phénomènes de recombinaison des charges entre la bande de valence du TiO_2 et le conducteur de trous au niveau de l'anode, il est nécessaire de déposer une couche barrière d'oxyde de titane dense [41]. La technique de dépôt utilisée au laboratoire XLIM est la pyrolyse chimique en spray.

La solution précurseur de TiO_2 est préparée, il s'agit d'un mélange de 1,4 g de TTIP dans 1,0 g d'acetylacetone et 20 ml d'éthanol.

Les substrats sont nettoyés aux ultrasons dans l'éthanol pendant 5 min, puis déposés sur une platine chauffante, où ils sont thermalisés à 450 °C. Des masques en verre sont ensuite appliqués sur 2 mm de largeurs, aux deux extrémités du substrat.

La couche dense est alors déposée grâce à un pistolet à aérosol (Iwata, Eclipse, HP-CS, figure 5.13) contenant la solution précurseur et alimenté par un flux d'argon à la pression de 0,7 bar.



Figure 5.13 – Photo du pistolet a aérosol employé pour le dépôt de la couche dense de TiO_2

Les substrats sont encore chauffés pendant 20 min après le dépôt de la couche. La géométrie de la cellule est alors la suivante :

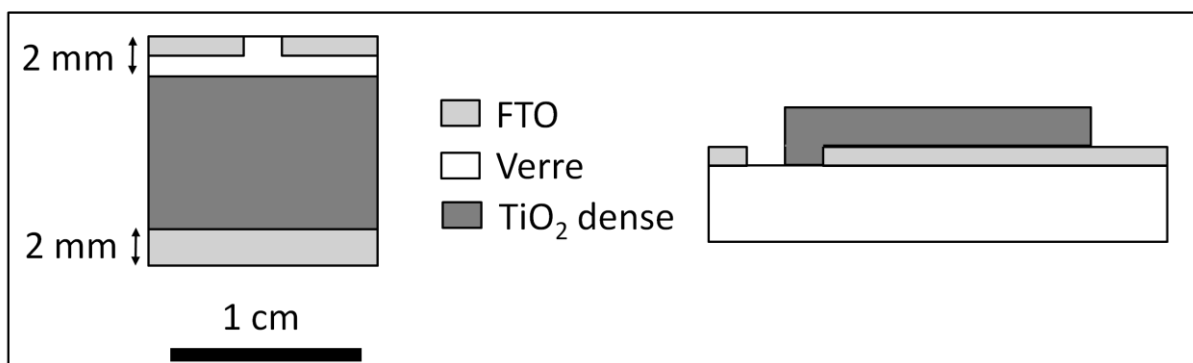


Figure 5.14 – Schéma du substrat de dessus et de profil, après dépôt de la couche dense de TiO_2 .

Avec ce procédé, la couche sera dense et cristallisée, d'une épaisseur de 100 à 300 μm .

Etape 3 : Dépôt de la couche poreuse de TiO_2

Le dépôt de la couche poreuse de TiO_2 est une étape décisive, puisque sa porosité doit être bien contrôlée pour permettre une meilleure infiltration du colorant et du conducteur de trous, tout en limitant les phénomènes de recombinaison à l'interface TiO_2 /colorant/verre moléculaire.

Grâce à l'emploi d'un colorant de fort coefficient d'extinction molaire, il est possible de réduire l'épaisseur de la couche photosensible jusqu'à 1,5 ou 2,0 μm . De ce fait, des approches de dépôts tels que le « *spin-coating* » sont possibles. C'est donc cette technique simple de dépôt qui a été employée. Pour cela, il est nécessaire de préparer une pâte de TiO_2 dont la viscosité est adaptée au *spin-coating*.

Les étapes de la préparation de cette pâte sont les suivantes :

- Mise en suspension de 20,0 mg de TiO_2 dans 230 μL d'éthanol et 133 mg d'ethyl-cellulose (employé comme plastifiant et générateur de porosité dans la couche) et agitation magnétique pendant 20 min ;
- Passage d'une heure dans un bain à ultrasons
- Agitation magnétique pendant 24 h de la suspension ;

La suspension est alors prête à être déposée. Les substrats sont préalablement nettoyés de toute matière organique qui pourrait être présente grâce à un nettoyeur UV-Ozone (Dylans 42-220) pendant 10 min.

Le substrat est fixé par aspiration sur la platine rotative de l'appareil de *spin coating*, et 90 μL de la suspension sont déposés. Lorsque la platine est mise en rotation, une force centrifuge

s'exerce sur la suspension qui s'étale alors uniformément sur toute la surface du substrat. Dans le même temps, le solvant est évaporé et l'excédant de solution est éjecté dans l'enceinte de l'appareil. L'épaisseur du film déposé dépend de l'accélération et de la vitesse finale de la platine. Ici, l'accélération est de 1000 rpm/s pour atteindre la vitesse finale de 1200 rpm et pour une durée totale de 40 s.

A la fin, la couche de TiO_2 poreuse est supprimée sur une largeur de 2 mm aux deux extrémités du substrat.

La couche poreuse subit alors une étape de frittage. Les substrats sont déposés sur une platine chauffante et sont soumis à quatre étapes de recuits successifs (sous atmosphère ambiante) :

- 5 min à 250 °C
- 5 min à 350 °C
- 15 min à 450 °C
- 15 min à 500 °C.

Cette étape permet également de décomposer l'ethyl-cellulose (processus de déliantage). A la fin la géométrie de la cellule sera la suivante :

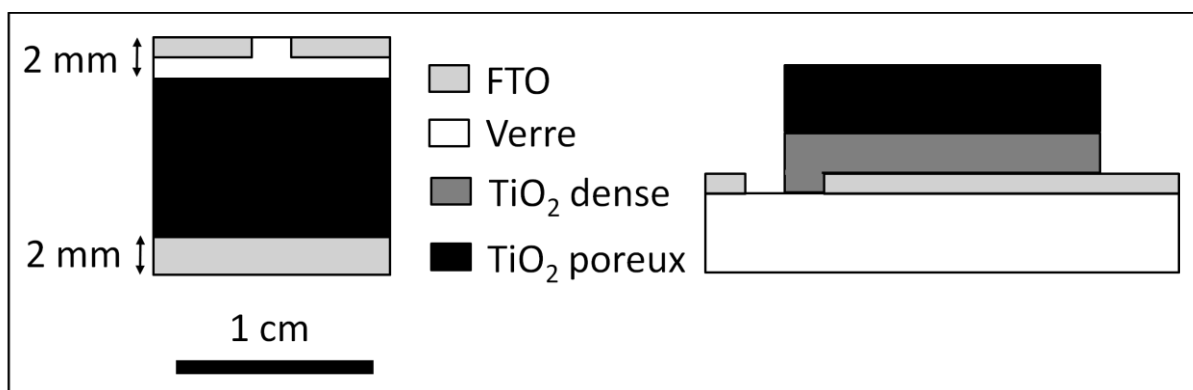


Figure 5.15 – Schéma du substrat de face et de profil, après dépôt de la couche poreuse de TiO_2 .

Etape 4 : Traitement TiCl_4

Un traitement au tétrachlorure de titane est ensuite réalisé. Ce traitement a pour but d'améliorer l'interface entre la couche de TiO_2 et la couche de FTO, permettant de réduire le taux de recombinaison de l'électron avec le conducteur de trous à cette interface. De plus, ce traitement produit un décalage vers le bas du seuil de la BC de TiO_2 et une diminution de la constante de recombinaison de l'électron (qui se trouve dans la BC de TiO_2) avec l'électrolyte ou le conducteur de trous. Ce traitement est donc largement employé pour permettre d'augmenter le photocourant collecté à partir de la cellule solaire. [214]

Les substrats sont donc immergés pendant 6 h, dans l'obscurité, dans une solution de TiCl_4 dans l'eau à la concentration de 0.02 mol/L. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée et étuvés à

110 °C pendant 10 min, puis recuit sur une plaque chauffante à 500 °C pendant 45 min puis à 80 °C pendant 15 min.

Etape 5 : Dépôt du colorant

Pour sensibiliser les cellules avec le colorant, celui-ci est tout d'abord mis en solution. 5,7 g de D102 sont dissouts dans un mélange de 16 mL d'acétonitrile et de tert-butanol chaud (la concentration résultante est de 0,6 mmol/L). La solution est ensuite agitée à 50 °C pendant 30 min, puis à température ambiante.

Les substrats sont alors immergés dans cette solution dans l'obscurité, à 80 °C. Après une période de 2 à 12h de sensibilisation, ils sont rincés à l'acétonitrile. Le colorant s'est alors fixé uniquement sur le TiO₂.

Etape 6 : Imprégnation du spiro-OMeTAD

La couche poreuse de TiO₂ peut alors être imprégnée par le conducteur de trous solide. Cette étape est réalisée par *spin-coating* du spiro-OMeTAD sur le substrat. Le substrat est fixé sur la platine du *spin-coating* et 25 µL de spiro-OMeTAD sont déposés. Après 40 s d'attente, la platine est mise en rotation avec une accélération de 7500 rpm/s, une vitesse totale de 2000 rpm et une durée totale de 25 s. Les bords sont ensuite nettoyés sur 2 mm avec de l'acétone

Etape 7 : Dépôt de la contre électrode en or

La dernière étape consiste au dépôt de la contre électrode en or. Les substrats sont placés dans une enceinte de métallisation sous un vide de $2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Un masque permettant de traiter 5 substrats en même temps (2 cellules indépendantes sont définies par substrats), est utilisé. Le dépôt d'or final a une épaisseur de ~100 nm. La photo et le schéma de la cellule complète sont donnés en figure 5.16.

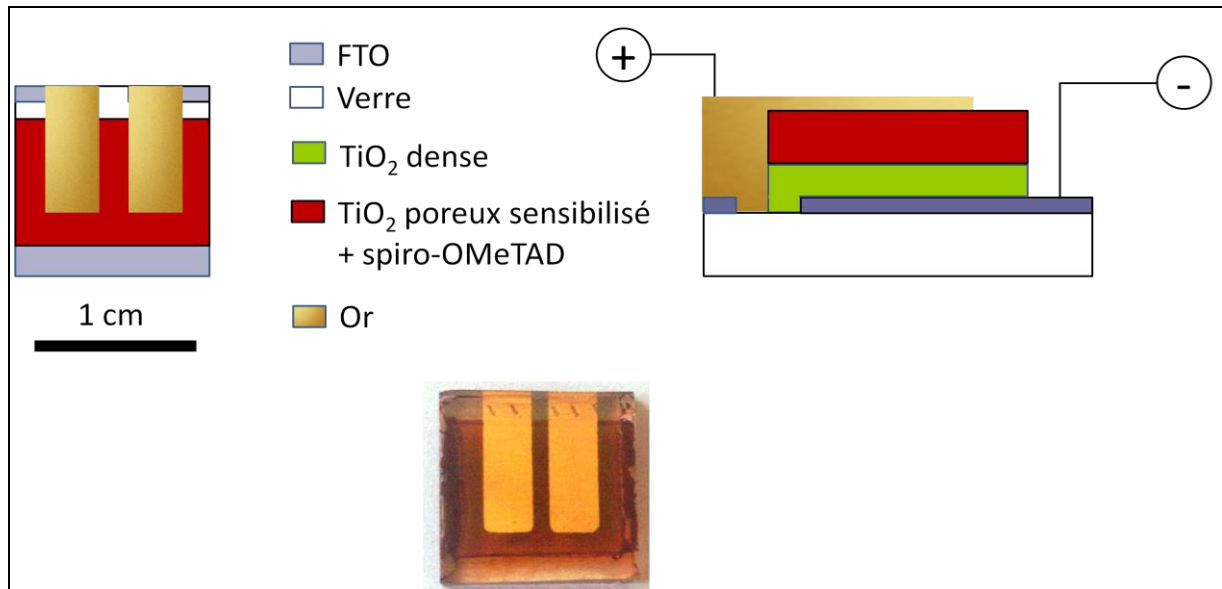


Figure 5.16 – Schémas de face et de profil et photo, de deux cellules complètes après dépôt des électrodes d'or.

Après dépôt, la surface active des cellules est de $0,18 \text{ cm}^2$.

5.5 Résultats

Pour étudier le comportement des photoanodes poreuses élaborées à partir des poudres de TiO_2 (dopées ou non) issues de la synthèse par pyrolyse laser, en écartant l'influence de la méthode d'élaboration, une photoanode de référence a également été élaborée. Elle a été réalisée par la même méthode, à base d'une pâte de TiO_2 commerciale (DYESOL, Australie, diamètre moyen de 20 nm), employée pour la fabrication de cellules solaires à colorants.

Dans la suite, chaque couple de cellules qui seront comparés (TiO_2 pyrolyse/ TiO_2 Dyesol ou TiO_2 non dopé/ TiO_2 dopé), a été élaboré en même temps. Les différentes valeurs et courbes présentées représentent un échantillonnage représentatif des différentes électrodes mises au point et permettent de dégager certaines tendances.

5.5.1 Caractérisation morphologique

Les figures 5.17, 5.18 et 5.19 présentent les morphologies des photoanodes poreuses de TiO_2 . Les clichés de surface ont pour but d'évaluer la porosité de la couche active (avant le dépôt de la contre électrode). Les clichés présentant les tranches des cellules finies nous permettent de déterminer les épaisseurs des couches déposées. Les trois cellules présentées correspondent aux cellules à base : d'OCTi147R3-400 (TiO_2 pyrolyse, figure 5.17), d'OCTi187R3-400 (N- TiO_2 pyrolyse, figure 5.18) et de la pâte DYESOL (pâte commerciale de TiO_2 , figure 5.19).

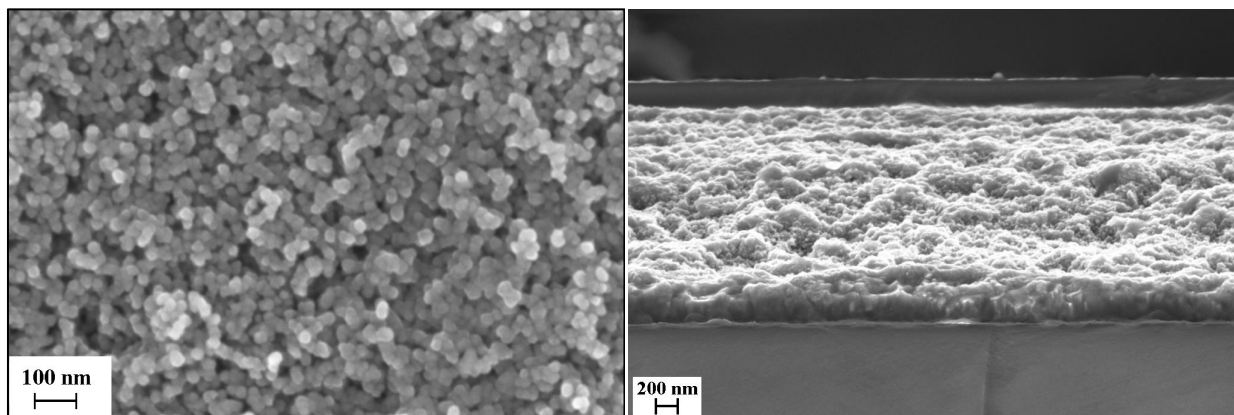


Figure 5.17 - Cliché MEB d'une cellule à base de la poudre OCTi147R3-400 (TiO_2) (a) en surface, avant évaporation de l'électrode d'or ; (b) sur la tranche, une fois la cellule finie.

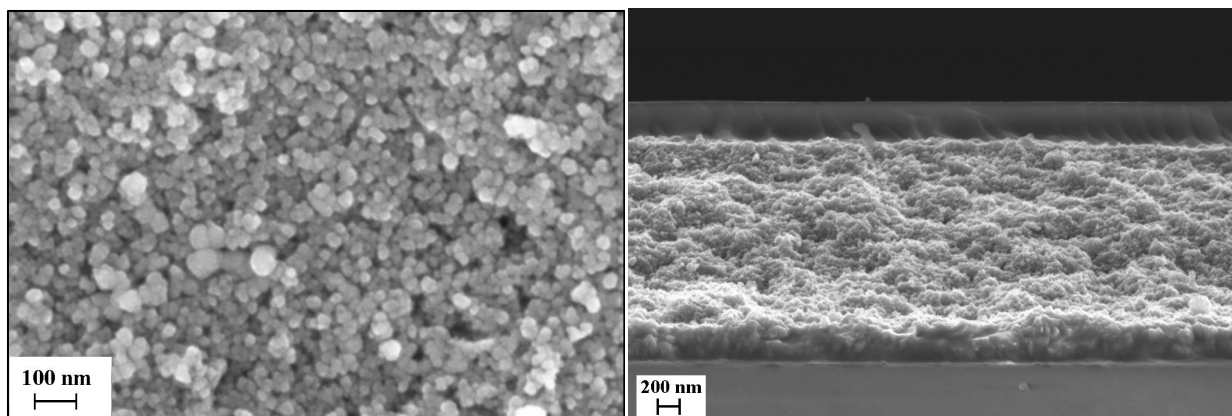


Figure 5.18 - Cliché MEB d'une cellule à base de la poudre OCTi187R3-400 (N-TiO₂) (a) en surface, avant évaporation de l'électrode d'or ; (b) sur la tranche, une fois la cellule finie.

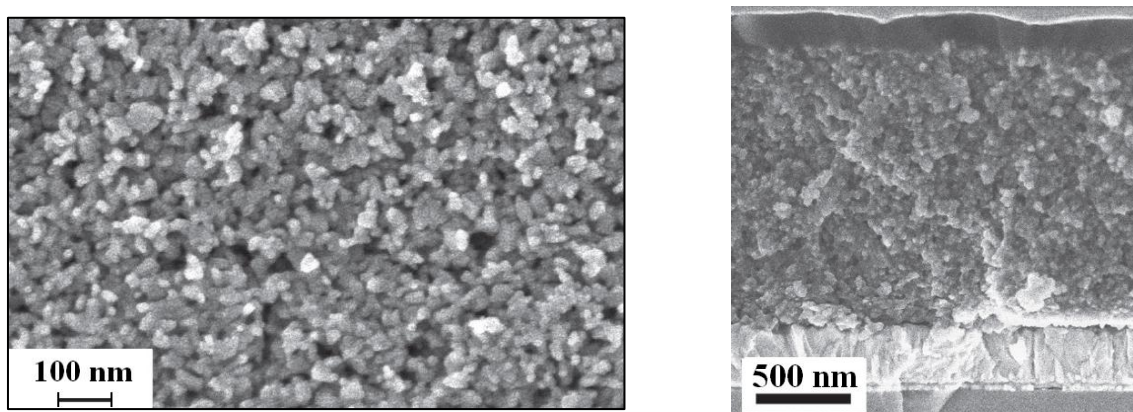


Figure 5.19 - Cliché MEB d'une cellule à base de la pâte commerciale DYESOL (TiO₂) (a) en surface, avant évaporation de l'électrode d'or ; (b) sur la tranche, une fois la cellule finie.

Les trois électrodes sont très comparables dans l'épaisseur des couches successives déposées et dans la morphologie de la couche photoactive.

Les 3 dépôts sont uniformes, cependant, le dépôt de TiO₂ dopé présente une distribution en taille des grains plus large.

De manière qualitative, on peut observer que la porosité est différente pour ces trois dépôts. Le TiO₂ dopé semble avoir une taille moyenne de pore plus petite que le TiO₂ non dopé, lui-même ayant une taille de pore moyenne plus petite que le TiO₂ commercial. De plus, pour les électrodes réalisées à base de TiO₂ issu de la pyrolyse laser, le nombre de pores semble plus élevé. La différence de taille de pore peut s'expliquer par la taille initiale des nanoparticules, de 7,5 nm pour la poudre dopée, 12,5 nm pour la poudre non dopée et 20 nm pour la pâte commerciale. De plus, l'agencement particulier des poudres issues de la pyrolyse laser, en chaînettes, semble favoriser la formation de films nanostructurés possédant une grande porosité.

Les spectres d'absorption des électrodes de TiO_2 sensibilisées et imprégnées du conducteur de trous à base d'OCTi147R3-400, OCTi187R3-400 et de la pâte Dyesol, sont présentés en figure 5.20. Le spectre d'absorption de ces trois électrodes présente un maximum situé autour de 491 nm. Bien que les couches photoactives aient une très faible épaisseur, ce maxima est assez élevé, grâce au coefficient d'extinction molaire de $55\,800\text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ du colorant D102. A partir de l'épaisseur des couches sensibilisées, du coefficient d'extinction molaire du colorant à 491 nm et de l'absorption à cette longueur d'onde, on peut calculer en première approximation la concentration de colorant dans les trois électrodes à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot C \cdot l$$

D'où:

$$C = \frac{A_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot l}$$

(Remarque - la référence lors de la mesure d'absorption étant un substrat verre + FTO, la contribution de la couche dense n'est pas soustraite ici.)

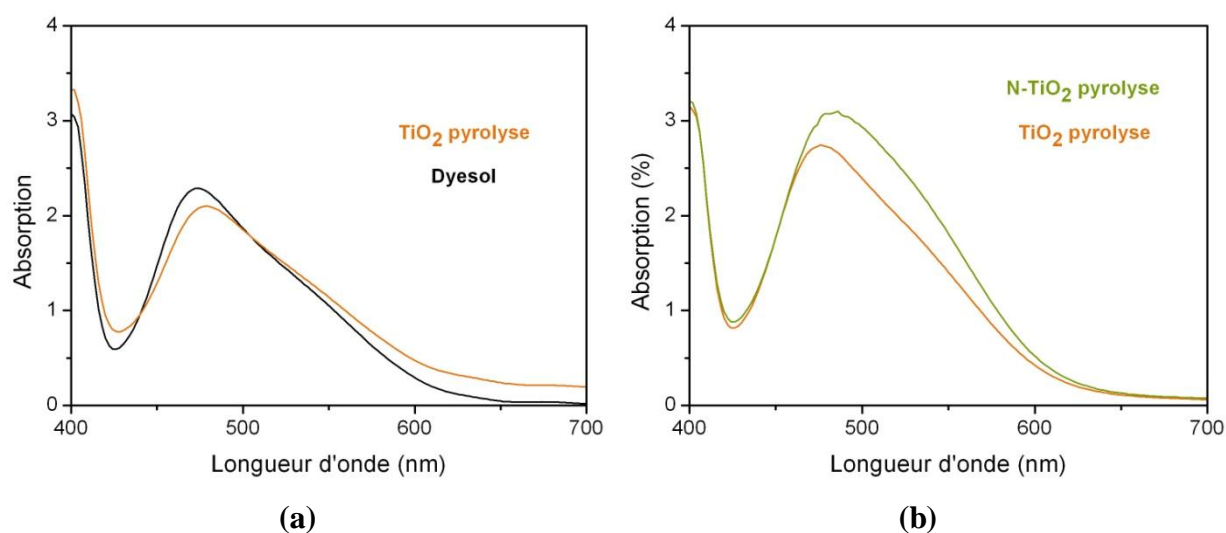


Figure 5.20 - Spectre d'absorption des trois différentes électrodes de TiO_2 . (a) Comparaison des deux électrodes de TiO_2 ; (b) Influence du dopage.

Pour les deux électrodes à base de TiO_2 issues de la même série (figure 5.20(a)), le coefficient d'absorption présente un maximum sensiblement différent. Mais si l'on considère les épaisseurs de ces deux couches actives, l'électrode de TiO_2 issue de pyrolyse présente une épaisseur plus faible (de $1,75\text{ }\mu\text{m}$ pour la série comparée à l'électrode à base de la pâte

commerciale) comparée à l'électrode Dyesol (dont l'épaisseur est de 1,85 μm). Les valeurs de concentration de colorant peuvent donc être calculées et sont reportées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 - Concentration calculée en colorant dans les deux électrodes poreuse de TiO_2 .

Cellule	TiO_2 Dyesol	TiO_2 pyrolyse
Concentration / mol.L^{-1}	0,20	0,21

En ce qui concerne l'électrode à base de N- TiO_2 issue de la pyrolyse (figure 5.20(b)), son épaisseur est de 1,95 μm et son coefficient d'absorption à 491 nm est significativement plus élevé que l'électrode à base de TiO_2 non dopé. Dans cette série, l'épaisseur de la couche de TiO_2 poreuse pour la cellule à base de TiO_2 non dopé était de 1,67 μm . Les valeurs de concentration de colorant sont donc reportées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 - Concentration calculée en colorant dans les deux électrodes poreuse de TiO_2 .

Cellule	TiO_2 pyrolyse	N- TiO_2 pyrolyse
Concentration / mol.L^{-1}	0,28	0,28

Pour chaque électrode réalisée dans une même série, la sensibilisation avec le colorant est identique. A ce stade, le processus de sensibilisation semble donc identique pour les différentes cellules. Une étude plus approfondie de l'imprégnation du colorant D102 à cependant montré que la morphologie de la couche poreuse influence la sensibilisation. En particulier, la comparaison entre des particules de différente taille initiale montre que la surface accessible au greffage du colorant sur le TiO_2 est supérieure lorsque la surface spécifique de la couche poreuse augmente. La sensibilisation avec le colorant est donc améliorée [215].

5.5.2 Caractérisation électrique

Les performances des cellules solaires à base d'OCTi147R3-400, OCTi187R3-400 et de la pâte Dyesol sont comparées deux à deux en figure 5.21 et 5.22, tandis que les tableaux 5.3 et 5.4 résument les caractéristiques photovoltaïques obtenues pour ces cellules. Ces valeurs ont été obtenues sous éclairage solaire simulé (spectre d'émission calibré sur le spectre AM 1.5 G et pour une irradiance de 100 mW.cm^{-2}).

Dans un premier temps, on peut comparer la cellule à base de TiO_2 pyrolyse à la cellule à base de la pâte commerciale.

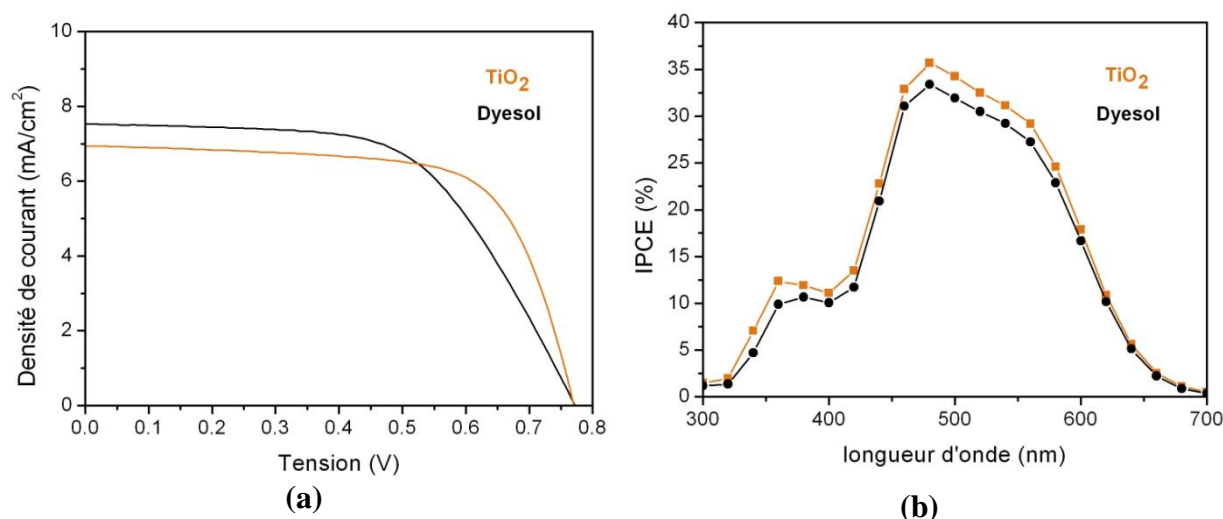


Figure 5.21 - (a) Densité de courant en fonction de la tension pour les deux cellules solaires élaborées à base de TiO_2 , Dyesol et OCTi147R3-400 ; (b) IPCE pour les mêmes cellules.

La cellule à base de TiO_2 pyrolyse présente une densité de courant de court-circuit plus faible que la cellule à base de la pâte Dyesol. Mais, avec un facteur de forme plus élevée de sa courbe $J(V)$, le rendement de la cellule à base de TiO_2 est supérieur à celui de la cellule de référence élaborée à partir de la pâte commerciale et est égal à 3,66 %.

Tableau 5.3 - Paramètres photovoltaïques sous éclairciment simulé des électrodes élaborées à partir de TiO_2 .

Cellule	$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	V_{oc} / mV	FF	$\eta / \%$
TiO_2 pyrolyse	6,94	780	0,67	3,66
TiO_2 Dyesol	7,52	780	0,57	3,39

De plus, une série d'électrodes plus récente a permis d'atteindre le rendement maximal pour les cellules élaborées avec les nanoparticules de TiO_2 issues de la pyrolyse de 4,23 % (comparé à un rendement de 4,13 % pour la cellule de référence de cette série) grâce à une densité de courant de court-circuit plus élevée [215]. Depuis et de façon reproductible, les cellules à base de TiO_2 issu de la pyrolyse laser ont des rendements plus élevés que les cellules de référence.

Ce rendement plus élevé s'explique grâce à la morphologie de la couche poreuse de TiO_2 . Des mesures par analyse thermogravimétrique ont montré que le taux de remplissage des pores par

le conducteur de trous atteint la valeur convenable de 60 % pour les électrodes à base de la pâte Dyesol, mais est de 80 % pour les électrodes à base de TiO_2 pyrolyse [215]. Cette valeur de remplissage est très élevée et contribue grandement au rendement de conversion photovoltaïque de la cellule. En particulier, c'est la porosité de la couche de TiO_2 qui permet ce remplissage de pores adéquat. Les pores plus petits pour le TiO_2 pyrolyse que pour le TiO_2 Dyesol, favorisent la capillarité qui entraîne une amélioration du processus de remplissage.

Les mesures de rendement de conversion de photons en courant (IPCE), présentées en figure 5.21(b) sont comparables pour les deux cellules sur la gamme 430 – 700 nm. En dessous, l'IPCE est légèrement amélioré pour la cellule à base de TiO_2 pyrolyse. Les électrodes à base de TiO_2 issu de la pyrolyse laser permettent donc d'obtenir une meilleure extraction des charges par rapport à la référence.

Dans un deuxième temps, on peut comparer les cellules à base de TiO_2 non dopé et de TiO_2 dopé issues de la pyrolyse, si l'on prend comme référence la cellule à base de TiO_2 pur.

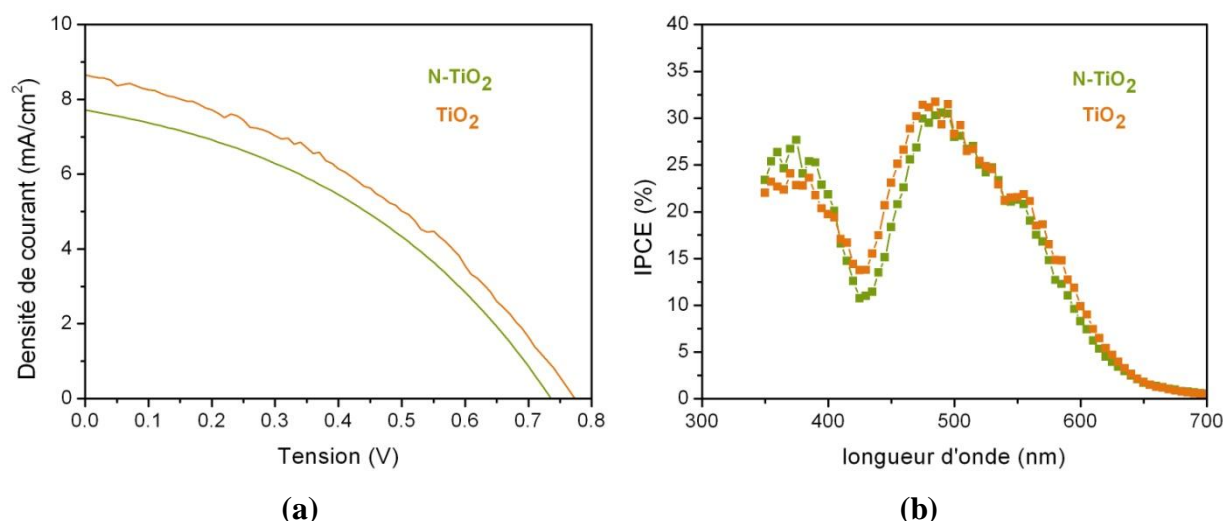


Figure 5.22 - (a) Densité de courant en fonction de la tension pour les deux cellules solaires élaborées à base de TiO_2 synthétisé par pyrolyse laser, non dopé (OCTi147R3-400) et dopé azote (OCTi187R3-400) ; (b) IPCE pour les mêmes cellules.

La cellule à base de N- TiO_2 présente un faible rendement, bien que sa densité de courant de court-circuit soit élevée. Ce faible rendement de 2,2 % est dû au facteur de forme de mauvaise qualité, probablement lié à une morphologie non adaptée des cellules dans cette série (le rendement de la cellule de référence à base de TiO_2 pur est également faible pour cette série, ces rendements faibles peuvent provenir de variations des conditions de températures et de d'humidité lors de l'élaboration de la série de cellule). Ce résultat a été obtenu dans le cadre

d'une étude préliminaire. La morphologie des cellules à base de N-TiO₂ doit donc être encore optimisée.

Le résultat le plus intéressant concernant le dopage est obtenu sur les mesures d'IPCE, présentées en figure 5.22(b). Sur la gamme 500 – 700 nm, les ICPE des deux cellules sont comparables. En dessous, l'IPCE est amélioré pour la cellule à base de TiO₂ dopé par rapport à la cellule à base de TiO₂ non dopé.

Tableau 5.4 - Comparaison des paramètres photovoltaïques sous éclairage simulé des électrodes à base de TiO₂ non dopé et dopé azote.

Cellule	$J_{sc} / \text{mA.cm}^{-2}$	V_{oc} / mV	FF	$\eta / \%$
TiO₂ pyrolyse	8,64	773	0,38	2,53
N-TiO₂ pyrolyse	7,72	735	0,39	2,22

Enfin on peut noter que des résultats récents ont montré que le dopage permet d'obtenir une densité de courant de court circuit plus importante comparée aux cellules à base de TiO₂ non dopé [202]. Les résultats de cette étude comparative, entre une cellule à base de TiO₂ non dopée et 4 cellules dopées ayant subi des étapes de frittage à 325 °C, 350 °C, 375 °C ou 400 °C et toutes élaborées dans la même série, sont présentés en figure 5.23.

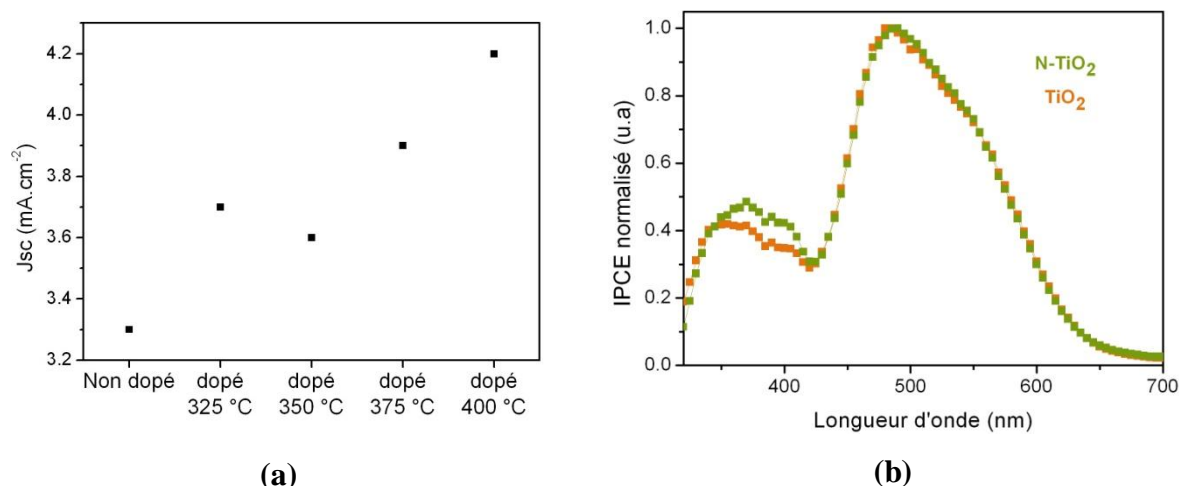


Figure 5.23 - (a) Densité de courant en fonction de la température de frittage de la couche de TiO₂ poreuse pour les deux cellules solaires élaborées à base de TiO₂ synthétisé par pyrolyse laser, non dopé (OCTi147R3-400) et dopé azote (OCTi187R3-400) ; (b) IPCE pour la cellule à base de TiO₂ non dopée, et la cellule à base de TiO₂ dopée azote, frittée à 400°C.

La Figure 5.23(a) montre que la densité de courant de court-circuit est supérieure pour les cellules à base de TiO_2 dopé azote. De plus, en fonction de la température de frittage de l'électrode de TiO_2 dopée, J_{sc} varie et atteint son maximum pour une température de frittage de 400 °C. A cette température de frittage, le transfert des charges est donc amélioré. La figure 5.23(b) qui présente l'IPCE pour la cellule à base de TiO_2 non dopé et la cellule à base de TiO_2 dopée, frittée à 400 °C, montre encore une fois que l'IPCE est augmenté dans la zone des longueurs d'onde visible de 330 à 430 nm environ, avec le dopage du TiO_2 . Cette série montre donc la réelle tendance à l'amélioration avec le dopage à l'azote du TiO_2 .

On peut donc observer l'effet du dopage des nanoparticules, qui s'exprime en contribuant à une meilleure extraction des charges.

5.6 Conclusion du chapitre

En conclusion, il est possible d'élaborer une cellule solaire à colorant tout solide à base de nanoparticules de TiO_2 synthétisées par pyrolyse laser et qui présente un rendement élevé, proche de l'état de l'art. Ce rendement élevé est permis par une efficacité accrue dans la conversion des photons en courant. De plus, l'agencement particulier des nanoparticules en chaînettes et la taille de pores qui en résulte semble permettre une infiltration efficace du conducteur de trous.

L'élaboration d'une cellule à base de nanoparticules de TiO_2 dopées à l'azote synthétisées par pyrolyse laser, a mis en évidence deux phénomènes. D'une part, le dopage améliore la densité de courant généré, bien que l'optimisation de la cellule ne soit pas encore achevée. D'autre part il provoque une augmentation de l'IPCE sur la gamme des longueurs d'onde du visible, en accord avec la réponse optique des nanoparticules dans cette gamme.

De nombreux verrous technologiques et questions fondamentales subsistent [196] notamment pour obtenir une meilleure séparation des charges. Mais si l'on considère la possibilité qu'offre la technique de pyrolyse laser de synthétiser une grande variété d'oxydes de titane, dont les propriétés cristallographiques, optiques et morphologiques peuvent être ajustées et la compatibilité de cette technique avec une production à l'échelle industrielle, ces résultats [215] montrent que l'emploi de nanoparticules de TiO_2 synthétisées par pyrolyse laser est adapté aux applications photovoltaïques.

onclusion et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons étudié la synthèse et les propriétés optiques de nanoparticules d'oxydes et d'oxynitrures de titane en vue de leur utilisation dans des dispositifs faisant intervenir l'absorption de l'énergie solaire. Nous avons pour objectif d'une part, de synthétiser des nanoparticules dont le seuil d'absorption se situait dans le domaine du visible et d'autre part, de corrélérer les conditions de synthèse aux matériaux formés et à leurs propriétés. Enfin, les capacités de ces nanoparticules ont été testées dans le cadre d'une application.

Les nanoparticules ont été synthétisées par pyrolyse laser. Par la possibilité qu'offre cette technique de contrôler les paramètres physiques (temps et température) et chimiques (atmosphère réductrice ou riche en azote) de la réaction, nous avons pu explorer le diagramme de phase Ti-O-N et synthétiser différentes nanoparticules d'oxydes et d'oxynitrures de titane.

Afin d'accéder à une absorption de plus en plus décalée dans le visible, des structures de plus en plus complexes ont été synthétisées.

Premièrement, en modifiant la température de la zone de réaction grâce à une densité de puissance laser ajustable et la possibilité d'ajouter un gaz sensibilisateur, ou en modifiant la durée de la réaction grâce au flux des réactifs, nous avons synthétisé des nanoparticules de dioxyde de titane anatase ou rutile dans différentes proportions. Ces nanoparticules sphériques et de taille variable (8 à 30 nm) présentent une faible distribution en taille. Cependant, elles présentent un taux variable de carbone à leurs surfaces, provenant de la décomposition partielle ou totale du précurseur et du gaz sensibilisateur. Un simple traitement thermique de 3 h à 400 ° sous air suffit néanmoins à éliminer cette coquille de carbone et ce, sans provoquer de changement majeur de l'organisation et de la morphologie. A l'issue de ce traitement, la distribution en taille des nanoparticules reste faible et elles sont exemptes de carbone. L'étude de leurs propriétés optiques montre que les nanoparticules de dioxyde de titane présentent un gap dans le domaine des UV associé à leur cristallographie, de 3,0 à 3,2 eV. Enfin, ces caractéristiques bien contrôlables associées à des taux de production relativement élevés à l'échelle d'un laboratoire en font de bons candidats pour les applications employant le TiO₂.

Dans le but de décaler l'absorption de ces composés vers le visible, nous avons essayé de les modifier. La difficulté était alors non seulement de trouver les paramètres de synthèse adéquats pour modifier nos dioxydes et ce, malgré l'excellente stabilité chimique et

thermodynamique du dioxyde de titane, mais également que ces « nouveaux » oxydes absorbent dans le visible.

Une première voie de modification envisagée a été celle du dopage. De nombreux métaux ou hétéroéléments ont été employés dans la littérature comme dopants du TiO_2 pour décaler son seuil d'absorption, mais notre choix s'est porté sur le dopage à l'azote, qui permet d'obtenir les meilleurs résultats. Ainsi, en ajoutant un flux d'ammoniac lors de la synthèse nous avons pu former en une étape des nanoparticules d'anatase dopées azote de faible distribution en taille. De plus, l'ammoniac permet d'obtenir des particules de plus petite taille. Après un recuit d'élimination du carbone, le dioxyde de titane dopé azote présente le gap classique du TiO_2 , avec un domaine d'absorption supplémentaire dans la région violette du visible. Cependant, le coefficient d'absorption dans ce domaine reste faible.

Une deuxième voie envisagée a été celle de la modification de la structure cristallographique. Les sous oxydes de titane tel que les phases de Magnéli sont connus pour leur couleur bleue mais très peu d'études reportent leur synthèse sous forme de nanoparticules. La phase de Magnéli Ti_4O_7 correspond à une maille de rutile ayant subi un cisaillement. Elle a été obtenue en augmentant la densité de puissance et le temps de séjour des précurseurs dans la zone de réaction. En employant l'ammoniac comme réducteur, la phase de Magnéli Ti_3O_5 a été obtenue. Afin de mesurer les propriétés optiques de ces phases, un recuit d'élimination du carbone est nécessaire. Lors de ce recuit, les phases de Magnéli sont oxydées en dioxyde de titane et selon la phase initiale, la phase résultante est différente, induisant un changement des propriétés optiques.

La phase Ti_4O_7 s'oxyde en dioxyde de titane rutile. Elle présente le gap du TiO_2 et également une absorption dans la gamme du visible (de faible coefficient d'absorption). Sa coloration bleue est le signe de défauts de type Ti^{3+} résultant de la phase de Magnéli.

La phase Ti_3O_5 s'oxyde en TiO_2 -II (de type columbite) qui est une phase haute pression du dioxyde de titane. Cette transformation est permise à pression atmosphérique grâce à la cohérence cristallographique entre les plans de la phase Ti_3O_5 et ceux de la phase TiO_2 -II. De plus, grâce à la présence d'ammoniac lors de la synthèse, la phase TiO_2 -II obtenue présente un dopage à l'azote, ce qui lui permet d'absorber sur la région violette du visible, avec un coefficient d'absorption supérieur à celui de l'anatase dopée. Il présente une coloration jaune vif.

Au vu des résultats précédant, une troisième et dernière voie envisagée pour décaler l'absorption vers le visible, a été de synthétiser des oxydes très réduits du titane. Pour cela, des flux d'ammoniac beaucoup plus importants ont été introduits pendant la synthèse. Dans cette atmosphère très réductrice mais également avec une pression partielle de l'élément azote très élevée, c'est la solution solide Ti(O,N) , d'oxygène et d'azote dans le titane qui a été synthétisée. Cette phase, rarement rencontrée sous forme de nanoparticules a été caractérisée du point de vue de sa structure cristallographique, de sa structure électronique, de sa composition chimique et de ses propriétés optiques.

La phase Ti(O,N) formée a une structure cristallographique cubique à faces centrées de type NaCl. En contrôlant les proportions d'ammoniac et de précurseur d'oxyde de titane, il est possible de contrôler l'oxydation de cette phase.

Deux techniques spectroscopiques, la spectroscopie de photoélectrons X et la spectroscopie d'absorption des rayons X, alliées à une cartographie chimique, nous ont permis de proposer une description approfondie du matériau formé. De plus une étude de l'évolution du matériau sous traitement thermique nous a permis de mieux comprendre son organisation initiale.

Les nanoparticules sont composées d'un cœur de Ti(O,N) bien cristallisé, avec une organisation CFC, contenant une proportion de phase TiO_2 amorphe. Elles sont également entourées par une couronne non continue de carbone amorphe. De plus, ce matériau semble présenter un sur-réseau organisé de lacunes sur les sites titane et oxygène. Enfin, les nanoparticules possèdent un caractère métallique.

Lors du traitement thermique, plusieurs phénomènes ont lieu de manière concomitante. Les particules s'oxydent à partir de la surface, entraînant d'une part l'augmentation de la proportion de phase amorphe et d'autre part un dégagement de l'azote. En même temps, la proportion de phase Ti(O,N) décroît, jusqu'à 450 °C où l'organisation CFC n'est plus identifiable et où la phase TiO_2 anatase cristallise. Enfin, lors de l'oxydation le matériau subit une transition métal/semi-conducteur.

Les propriétés optiques de cet oxynitride sont les plus intéressantes. Lorsqu'il est libre de carbone, il présente une absorption sur une très large gamme des longueurs d'ondes du visible (avec un seuil d'absorption situé autour de 2 eV). Nous avons également remarqué que son seuil d'absorption optique est linéaire avec son seuil d'absorption des rayons X et qu'il varie avec le degré d'oxydation du matériau. En particulier, lorsque la phase Ti(O,N) CFC

disparaît, entraînant la disparition des états Ti^{3+} , l'absorption du matériau adopte celle de la structure finale : le TiO_2 .

Finalement, les nanoparticules synthétisées et étudiées lors de ce travail ont fait l'objet d'une étude pour l'application photovoltaïque à l'institut Xlim. Dans le cadre des cellules dites de Grätzel, des nanoparticules d'anatase et d'anatase dopées azote ont été employées pour réaliser des photoanodes poreuse. Une cellule complète a été élaborée avec un conducteur de trous solide dans le but de diminuer les étapes. De ce fait, la cellule solaire élaborée est entièrement solide. Les cellules à base d'anatase ont permis d'obtenir des rendements proches de l'état de l'art. En ce qui concerne les cellules à base d'anatase dopée, nous avons montré que leur potentiel envers l'application photovoltaïque est grand grâce à leur absorption dans le visible.

Suite à ce travail, différentes perspectives sont envisagées.

Premièrement, du point de vue de la synthèse, il serait intéressant de synthétiser la phase monoxyde de titane TiO CFC sans la présence de l'azote. Les propriétés optiques et électroniques de cette phase sont dépendantes de son degré d'oxydation et de sa teneur en lacunes. Une seule étude à ce jour relate la formation de nanoparticules de TiO pures et libres. Pour arriver à ce but, l'emploi d'hydrogène comme réducteur plutôt que l'ammoniac est à l'étude. Une autre possibilité serait d'introduire de l'eau lors de la synthèse mais il faudrait alors employer un précurseur d'oxyde de titane non hydrolysable, tel que le $Ti(IV)$ oxide-bis(2,4-pentanedionate).

Toujours du point de vue de la synthèse, une grande progression serait de réussir à synthétiser en une seule étape des nanoparticules de TiO_2 ou TiO_2 dopées exemptes de carbone. Cela permettrait de mesurer directement les propriétés optiques sans passer par une étape de traitement thermique qui peut modifier les caractéristiques des particules brutes. Pour cela, une possibilité actuellement à l'étude est d'introduire un gaz comburant dans le flux de précurseur pour provoquer la combustion du carbone in situ. L'air synthétique et le protoxyde d'azote sont deux gaz comburants envisagés. Une deuxième possibilité pour former des sous-oxydes directement sans carbone serait d'employer un réacteur à deux étages, avec deux passages sous faisceau laser. Une fois les particules formées (avec une coque de carbone) lors du premier passage sous faisceau, elles passeraient sous le deuxième faisceau laser, cette fois-

ci avec l'injection d'un comburant pour retirer le carbone sans oxyder les nanoparticules. Le montage à deux étages sera installé prochainement.

Enfin, une autre possibilité serait de remplacer l'étape de traitement thermique d'élimination du carbone par un traitement chimique par exemple, qui n'entraînerait pas l'oxydation des nanoparticules de sous-oxydes de titane.

Deuxièmement, l'étude des propriétés électriques de ces oxydes serait intéressante et notamment celle des nanoparticules de $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ en fonction de la température de recuit. Cela permettrait de vérifier la nature du matériau brut (métal ou semi-conducteur) et d'observer une transition métal/semi-conducteur au cours du recuit. Il serait également intéressant de déterminer la teneur des lacunes en oxygène et titane, par résonance paramagnétique électronique par exemple.

Enfin, les propriétés optiques de toutes ces nanoparticules et plus particulièrement des particules de $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ ouvrent la voie à de nombreuses applications, en particulier pour la photocatalyse et pour le photovoltaïque. Il serait alors nécessaire de mesurer les niveaux des seuils de la bande de valence et de la bande de conduction, par des mesures électrochimiques par exemple. Cela permettrait, pour la photocatalyse, de s'assurer que le potentiel redox de ces matériaux est adapté à celui des espèces polluantes (ou des bactéries). Pour le photovoltaïque, de vérifier que le transfert des charges serait possible et amélioré. De plus, l'élaboration des cellules photovoltaïques devra être adaptée à la morphologie et aux caractéristiques des nanoparticules employées pour notamment diminuer les phénomènes de recombinaison des charges qui limitent les performances de ce type de dispositifs. Egalement dans ce contexte, il serait intéressant de mesurer la dynamique des porteurs de charges au sein des nanoparticules par la méthode de TRMC par exemple (Time Resolved Microwave Conductivity), en vue de l'amélioration des processus photoinduits. Deux thèses sont actuellement en cours au sein du laboratoire pour étudier les nanoparticules dans le cadre de ces deux applications.

nnexes

Plan des annexes

- I - Fiches cristallographiques des composés rencontrés
- II- Diffractogrammes des composés commerciaux TiN et TiC.
- III - Publication sur le Ti(O,N).
- IV - Caractérisation du calcium présent dans les poudres.
- V - Caractérisation de la poudre commerciale TiO

Annexe I

Fiches cristallographiques des composés rencontrés.

Tableau A.1 - Numéro des fiches et groupe d'espace des matériaux étudiés.

Composé	Fiche	Groupe d'espace
TiO ₂ Anatase	00-021-1272	<i>I41/amd</i>
TiO ₂ Rutile	00-021-1276	<i>P42/mnm</i>
TiO ₂ -II	01-072-0021	<i>Pbcn</i>
Ti ₃ O ₅	01-082-1137	<i>C2/m</i>
Ti ₄ O ₇	01-072-0857	<i>P$\bar{1}$</i>
TiC	00-032-1383	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
TiN	00-038-1420	<i>Fm$\bar{3}m$</i>
TiO	01-077-2170	<i>Fm$\bar{3}m$</i>

Annexe II

Diffractogrammes des composés commerciaux TiN et TiC.

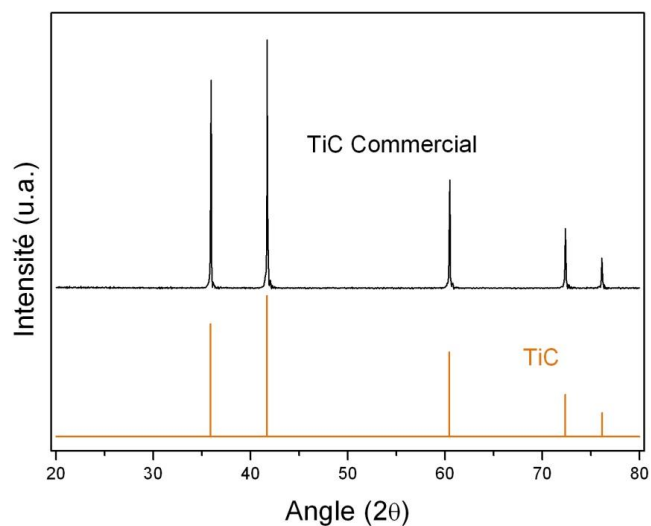


Figure A.1 - Diffractogramme de la poudre commerciale TiN, Sigma Aldrich 595063.

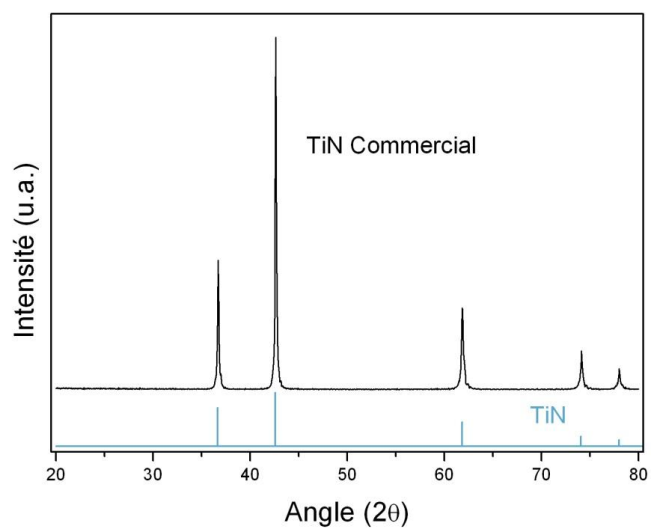


Figure A.2 - Diffractogramme de la poudre commerciale TiC, Fluka 89480.

Les structures de ces deux composés commerciaux sont cubiques à faces centrées (de type NaCl). Ils peuvent donc être utilisés comme référence.

Annexe III

Publication sur le Ti(O,N).

3704 *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3704–3711
DOI:10.1021/cm100653q

CHEMISTRY OF
MATERIALS
Article

N-Doped Titanium Monoxide Nanoparticles with TiO Rock-Salt Structure, Low Energy Band Gap, and Visible Light Activity

Pardis Simon,[†] Bruno Pignon,[†] Baoji Miao,[†] Servane Coste-Leconte,[‡] Yann Leconte,[†]
Sylvie Marguet,[†] Pascale Jegou,[§] Brigitte Bouchet-Fabre,[†] Cécile Reynaud,[†] and
Nathalie Herlin-Boime^{*,†}

[†]CEA, IRAMIS, SPAM, LFP (CEA-CNRS URA 2453), 91191 Gif/Yvette, France, [‡]INSTN-UESMS,
CEA Saclay, 91191 Gif/Yvette, France, and [§]CEA, IRAMIS, SPCSI, 91191 Gif/Yvette, France

Received March 3, 2010. Revised Manuscript Received May 17, 2010

Titania nanoparticles are widely studied for photoconversion processes where combining high surface area, charge transport properties, and chemical stability is meaningful. To enhance the conversion efficiency, new compounds with reduced band gap are actively researched to utilize the visible part of the solar spectrum. Some narrowing of the gap can be observed when doping titania with nitrogen, leading to suboxide species. Using laser pyrolysis, we have synthesized for the first time true titanium monoxide TiO nanoparticles with a rock-salt crystallographic structure. The as-formed nanoparticles of black color contain carbon which can be removed by soft annealing under air while maintaining the presence of the TiO phase. These nanoparticles exhibit a very large shift of the light absorption threshold, up to 1.2 eV toward visible range, compared to the anatase form of titania. XPS analysis allows discussion of the role of nitrogen in the formation of this phase and its optical properties. First results indicate efficient photoactivity under UV and visible irradiation.

Introduction

Titania has been the subject of studies for a long time because of applications as pigments in painting, cosmetics, or catalysis and is still intensively studied in connection with the recent fields of renewable energy (solar cells,^{1,2} photo electrochemical splitting of water into hydrogen and oxygen^{3,4}) or photocatalysis for degradation of organic pollutants.^{5,6} However, because of its wide band gap (3.2 eV for the anatase form), absorption of solar light occurs mainly in the ultraviolet domain which limits the development of TiO₂ based devices. Therefore, synthesis of modified TiO₂ products with improved absorption in the visible region remains a major challenge. Doping titania with various heteroelements (C, N, S, F, P, Fe, ...) appears to be an efficient way to fulfill this objective.^{7–10} In particular, synthesis of N doped TiO₂ nanoparticles is an especially active field since the study of Asahi demonstrating, close to 2 eV,

the appearance of a second optical threshold attributed to a TiO_{2–x}N_x structure and correlated to an enhanced photocatalytic activity.^{7,11–13} Synthesis of N-doped thin films or powders, mainly with anatase as major crystalline form, are obtained by various methods such as annealing under NH₃ flow at high temperature,^{7,11,14} decomposition of nitrogen metal–organic precursors,¹⁵ sol–gel methods,¹⁶ ion implantation,^{17,18} and thin films deposition.¹⁹ An alternative way for the narrowing of the optical band gap is the production of suboxide species, as shown in several papers devoted to TiO_{2–x} thin films.²⁰ The synthesis of suboxide powders is also reported in the literature, for example, by chemical methods,²¹

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: nathalie.herlin@cea.fr.

- (1) O'Regan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (2) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- (3) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *298*, 37.
- (4) Khan, S. U. M.; Akikusa, J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, *27*, 863.
- (5) Hermann, J. M.; Duchamp, C.; Karkmaz, M.; Hoai, B. T.; Lachbav, H.; Puzenat, E.; Guillard, C. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *146*, 624.
- (6) Varghese, O.; Paulose, M.; LaTempa, T.; Varghese, G. C. *Nano Lett.* **2009**, *9*(2), 731.
- (7) Asahi, R.; Morikawa, T.; Ohwaki, T.; Aoki, K.; Taga, Y. *Science* **2001**, *293*, 269.
- (8) Teoh, W.; Amal, R.; Mädler, L.; Pratsinis, S. *Catal. Today* **2007**, *120*, 203.
- (9) Yu, J.; Yu, J.; Ho, W.; Jiang, Z.; Zhang, L. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3808.
- (10) Zhou, M.; Yu, J. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 1229.

- (11) Burda, C.; Lou, Y. B.; Chen, X. B.; Samia, A. C. S.; Stout, J.; Gole, J. L. *Nano. Lett.* **2003**, *3*, 1049.
- (12) Sathish, M.; Viswanathan, B.; Viswanath, R.; Chinnakonda, S.; Gopinath, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6349.
- (13) Mrowetz, M.; Balcerski, W.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17269.
- (14) Peng, F.; Cai, L.; Huang, L.; Yu, H.; Wang, H. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1657.
- (15) Belver, C.; Bellod, R.; Fuerte, A.; Fernandez Garcia, M. *Appl. Catal., B* **2006**, *65*, 2499.
- (16) Venkatachalan, N.; Vinu, A.; Anandan, S.; Arabindo, B.; Murugesan, V. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 2499.
- (17) Diwald, O.; Thompson, T. L.; Goralski, E. G.; Walck, E. D.; Yates, J. T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 52.
- (18) Ghicov, A.; Macak, J. M.; Tsuchika, H.; Kunze, J.; Haueblein, V.; Kleber, S.; Schumuki, P. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 426.
- (19) Guillot, J. Titanium oxinitride thin films: the reactivity as an original physico-chemical characterization method. Ph.D. Thesis, University of Burgundy, Dijon, France, 2002; <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00101455/en/>.
- (20) Wang, Y.; Qin, Y.; Li, G.; Cui, Z.; Zhang, Z. *J. Cryst. Growth* **2005**, *282*, 402.
- (21) Shibus, D.; Kobayashi, S.; Yoshizumi, A.; Arai, H. U.S. Patent 4,668,501, 1987.

electrochemical reduction,²² flame synthesis,²³ laser pyrolysis,²⁴ and mechanochemical synthesis.²⁵ In this latter study, TiO_x ($0.92 < x < 1.19$) in cubic or monoclinic form was identified by X-ray diffraction (XRD) after mechanochemical treatment of Ti and TiO_2 (rutile) powder mixtures. A true cubic TiO structure was obtained after milling of an equimolar mixture of Ti and TiO_2 powders but no optical properties were reported. Commercial powders referred as TiO (Alfa Aesar: 042939 Titanium(II)-oxide, 99.9% (metal basis) CAS 12137-20-1; Sigma Aldrich 042939 Titanium(II)oxide, 99.9% (metal basis) CAS 12137-20) are available and indeed exhibit the TiO average stoichiometry. However, these products contain many TiO_x polymorphs, and the optical properties are not interesting in terms of visible absorption.

We have recently demonstrated the efficient synthesis of TiO_2 and N-doped TiO_2 nanoparticles by the laser pyrolysis method²⁶ which offers the advantage of a continuous process where the particles are produced in a streamflow with a flame. This method is very versatile, and the proportion of anatase and rutile phases in the final products can be controlled over a large range (5 to 90%). The N-doped TiO_2 nanoparticles with N weight content of 3% were obtained by the addition of NH_3 in the reaction zone. The UV transmission spectrum exhibits two energy thresholds as observed in the Asahi study.⁷ This result was obtained at moderate temperature of reaction (driven by the laser power density in the interaction zone), and it is worthwhile to underline that anatase was the only crystalline phase identified in this powder.

Taking advantage of the laser pyrolysis versatility, we explore in the present work a new range of experimental conditions. In particular, we focus on the effect of increasing the reaction temperature by increasing the laser power density and the time of residence in the reaction zone. The objective is to favor the synthesis of suboxide species through the presence of a reducing atmosphere in the NH_3 -rich reaction zone and increase the nitrogen content in the powder. In these conditions, we show in the following that the resulting product is a new form of $\text{Ti}(\text{O}, \text{N})$ nanoparticles where the major crystalline phase is titanium monoxide TiO with a rock-salt structure, as identified by XRD, together with a minor anatase phase. These results are analyzed with the help of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). To our knowledge, this work reports the first direct synthesis of nanocrystalline TiO, and it is obtained in gram quantities in one synthesis experiment. Moreover, the optical absorption spectrum of this original product and its evolution as a function of annealing treatments are also reported. It shows a remarkable shift of the light absorption threshold as large

as 1.2 eV toward visible range as compared to the anatase form. Finally, very promising photoactivity is demonstrated under visible light.

Experimental Section

Nanoparticles were synthesized in a cw- CO_2 laser beam using liquid titanium(IV) isopropoxide (TTIP) (Sigma Aldrich, 97%) as a precursor. The experimental setup was very similar to the one described previously,²⁶ but the experimental parameters have been modified to achieve higher temperature in the reaction zone. A TTIP aerosol was obtained by using an ultrasonic spraying technique (Pyrosol process). The produced droplets were carried out to the reaction chamber by a 750 sccm N_2 carrier gas flow through a 6 mm diameter nozzle. N_2 was chosen here as carrier gas in place of Helium used in to our previous study²⁶ because N_2 has a much lower thermal diffusivity and allows better confinement of reactive species. A low flow of gaseous ammonia (100 sccm) was introduced just before the exit of the inlet nozzle. Because the NH_3 laser absorption is high, no addition of sensitizer gas was needed. The flow of the reactants mixture was orthogonal to the focused laser beam, and the total gas flow was decreased by a factor of 2.8 which allows longer time of residence of reactive species in the reaction zone and better decomposition of the reactants. This is expected to favor the production of reducing species issued from the decomposition of NH_3 and the incorporation of N atoms in the powders. The pressure reaction was fixed to 740 Torr in the presence of the carrier gas flow, and the laser power was 1000 W. In the present study, 6.35 g/h of liquid TTIP were consumed to produce 1.44 g/h of AF powders, the maximum chemical conversion from TTIP to TiO_2 is calculated as 28%, meaning an effective yield of 81%.

Nitrogen mass concentration was determined by the Dumas method by the SGS company. The morphology was examined by transmission electron microscopy (TEM). To obtain images of the nanoparticles, nanopowders were dispersed in ethanol by using an ultrasonic probe. A drop of the solution was placed onto a carbon-film-coated TEM grid and allowed to dry. After that, nanoparticles were imaged using a Philips TEM CM12. Size distribution was estimated by counting 150 particles. Powder XRD patterns were recorded on a Siemens D5000 using a Bragg-Brentano diffractometer in θ - 2θ geometry and $\text{Cu-K}\alpha$ radiation with a secondary monochromator. The 2θ angle ranged from 20° to 80° with a step size of 0.02° (2θ) and a counting time of 10s/step. Average crystallite sizes for the (hkl) plane were evaluated thanks to Scherrer's formula: $D_{(hkl)} = \kappa\lambda / \beta \cos(\theta)$, where κ is the shape factor, λ the X-ray wavelength of $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ radiation, β the full width at half-maximum (fwhm) of the (hkl) peak corrected for instrumental broadening, and θ is the diffraction angle. All the patterns were adjusted thanks to a NaCl internal standard (Sigma Aldrich S7653), and the crystallite sizes were calculated using the TiO (200) peak.²⁷ XPS was run on a Kratos Analytical Axis Ultra DLD spectrometer with monochromatic Al $\text{K}\alpha$ X-ray ($h\nu = 1486.6$ eV). The energy resolution of the spectrometer was set at 0.35 eV at a pass energy of 20 eV. Binding Energy was calibrated with respect to Au 4f_{7/2} core level at 84 eV. In the decomposition of the Ti 2p levels, the ratio between 1/2 and 3/2 surfaces was fixed at 2/3-1/3 and the width ratio was fixed at 1-1, and the intensities were each component of 1/2 peak is shifted from 3/2 peak of 6.0 eV. The curves used in the fit were a mixture of Gaussian and Lorentzian

(22) Wainer, E.; Heights, C.; Sibert, M. E.; Heights, G. U.S. Patent 2,707,168, 1950.

(23) Teleki, A.; Pratsinis, S. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3742.

(24) Maskrot, H.; Herlin-Boime, N.; Leconte, Y.; Jursikova, K.; Reynaud, C.; Vicens, J. *J. Nano. Res.* **2006**, *8*, 351.

(25) Velkovic, I.; Poletti, D.; Zdujic, M.; Karanovic, L.; Jovalekoc, C. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 2769.

(26) Pignon, B.; Maskrot, H.; Guyot-Ferrel, V.; Leconte, Y.; Coste, S.; Gervais, M.; Pouget, T.; Reynaud, C.; Tranchant, J. F.; Herlin-Boime, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *6*, 883.

(27) Cullity, B. D. In *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley: Reading, MA, 1978.

curves with a 20% Lorentzian contribution. Band gap measurements were made using the transformed diffuse reflectance technique according to the Kubelka–Munk theory.²⁸ Diffuse reflectance spectra of the powders were measured on a UV–vis–NIR spectrophotometer (Jasco V-570), which was equipped with an integrating sphere assembly. A given amount of nanopowder was uniformly pressed in a powder holder (Jasco) and placed in the sample holder on an integrated sphere for the reflectance measurements. The reflectance data was converted to the absorption coefficient $F(R_{\infty})$ values according to the Kubelka–Munk equation, that is, $F(R_{\infty}) = [(1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}]$, where $F(R_{\infty})$ is equivalent to the absorption coefficient. The absorption coefficient of an indirect semiconductor near the absorption threshold can be expressed as $\alpha = [B_i(h\nu - E_g)^2] / h\nu$, where E_g is the band gap of indirect allowed transition (eV), h the Planck's constant (J s), B_i the absorption constant, and ν is the frequency of the light (s^{-1}). Therefore, a transformed Kubelka–Munk function can be constructed by plotting $[F(R_{\infty})]^{1/2}$ as a function of the energy of excitation source. This allows obtaining the band gap of the semiconductor^{29,30} as the intersection of the tangent to the linear part of the curve with the energy axis. As the presence of carbon is a point discussed in this study, spectra were also recorded on mixtures of laser synthesized TiO_2 nanoparticles and measured amounts of nanosized amorphous carbon. The measurements are no more reliable and the measurement of a gap position is not possible as soon as the carbon content is higher than 0.5 wt %. Specific surface area was measured with a Micromeritics FlowsorbII 2300 using the BET (Brunauer–Emmett–Teller) method after degassing the samples for 1 h at 200 °C. The light induced activity was evaluated by measuring the evolution of methylene blue signal as a function of the excitation wavelength. Suspensions of nanopowder (P25 from Degussa and laser synthesized samples) in deionized water (Millipore) were prepared and sonicated with an ultrasonic tip during 30 min. Methylene blue solution was added (concentration 1 μ mol/L) to the suspensions. After mixing in the dark, suspensions were irradiated with a constant photon flux at various wavelengths with a monochromatized Xenon arc fluorimeter (Fluorolog3, Horiba Jobin Yvon). The suspensions were kept under magnetic stirring during irradiation. The concentration of methylene blue as a function of irradiation time was deduced from the variation of the optical density of the suspension measured at 664 nm. At a given excitation wavelength, the concentration of nanopowder (TiO_2 P25 and laser synthesized samples) was adjusted to obtain the measurements at the same optical density (i.e., constant number of absorbed photons).

Results and Discussion

Figure 1a shows that the as-formed powder exhibits a black color as observed previously.²⁶ It is interpreted in terms of carbon incorporation in the powder because of the high level of decomposition of TTIP at high flame temperature. The carbon can be easily eliminated by simple annealing treatment under air at 400 °C. In our previous work,²⁶ this heat-treatment induces only slight modification of the crystalline structure. The situation is very different here, since XRD analysis (Figure 2) shows a



Figure 1. Color evolution from AF sample (a) and as a function of annealing treatments under air at 300 (A300C) (b), 350 (A350C) (c), and 400 °C (A400C) (d).

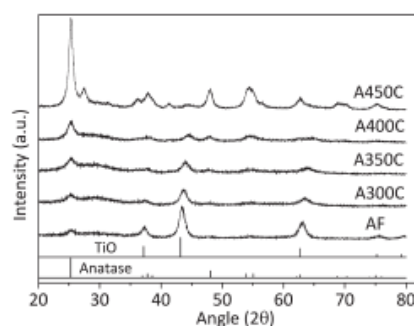


Figure 2. XRD diagrams before and after various annealing under air. References are JCPDS: TiO_2 077-2170; Anatase 021-1272; Rutile 21-1276. AF powder (crystallite diameter of TiO_2 estimated from Scherrer is 9 nm); A300C, oxidation 6 h, 300 °C; A350C, 3 h, 350 °C; A400C, 3 h, 400 °C (crystallite diameter of anatase estimated from Scherrer is 8 nm); A450C, 3 h 450 °C. The evolution of spectra after annealing from 300 to 400 °C shows an increase of the amorphous part of the sample. Note that no trace of TiC crystallization is observed.

significant evolution of the crystalline structure under heat-treatment at 400 °C. Indeed, the presence of a TiO phase, as discussed below, in the as-formed sample leads us to perform intermediate annealing treatments (below 400 °C) to maintain this phase, while decreasing the carbon content. During annealing treatments, the powder color evolves from black to light yellow going through brown and orange-brown intermediate colors as shown in Figure 1. The yellow color can be compared to the yellowish coloration observed in Asahi⁷ and indicates the presence of N-doped TiO_2 .

The N-content in the powders, determined by bulk chemical analysis, is very high in the as-formed sample (11.3 wt %) compared to the previous experiment (3 wt %²³) and decreases down to 2.8 wt % after annealing at 400 °C under air (8.5% weight difference). The carbon content

(28) Lin, H.; Huang, C.; Li, W.; Ni, C.; Ismat Shah, S.; Tseng, Y. *Appl. Catal., B* **2006**, *68*, 1.

(29) Lee, S.; Jeon, C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4292.

(30) Simmons, E. *Appl. Opt.* **1975**, *14*, 1380.

Table 1. O/Ti and N/Ti Evolution As a Function of Temperature (Deduced from XPS Data) and Unit Cell Parameters (Å) Deduced from XRD for AF and Annealed at 300 (A300C), 350 (A350C), 400 (A400C), and 450°C (A450C) Samples

sample	O/Ti	N/Ti	TiO unit cell parameter, $a/\text{\AA}$	crystallite diameter obtained from the main peak (nm)
AF	1.3	0.5	4.176	TiO, 9.0
A300C	1.9	0.3	4.139	TiO, 8.0
A350C	1.9	0.2	4.113	TiO, 8.0
A400C	1.9	0.1	4.069	TiO, 8.3
A450C	1.9	0.07		anatase, 7.3 anatase, 10.9 rutile, 10.1

can be deduced from the weight gain under annealing, found equal to 4.5%. Supposing TiO as the only titanium-containing phase in the as-formed sample, full oxidation to TiO₂, expected after annealing at 400 °C under air, should increase the weight by 25%. The missing 20.5% can be attributed reasonably to departure of nitrogen (8.5%) and to carbon oxidation, corresponding then to about 12% carbon content in the as formed (AF) powder which is comparable to other measurements obtained on samples synthesized in close conditions and found to be around 10%.

XPS analysis allows us to deduce O/Ti and N/Ti ratios (Table 1). A significant increase in O content and a progressive decrease in N content were observed with annealing temperature. The O/Ti ratio in the as-formed powder is higher than 1, which indicates that the sample contains more oxygen compared to the crystalline TiO phase seen by XRD, indicating the presence of more oxidized species in an amorphous phase. Surprisingly, the O/Ti ratio is equal to 1.9 at a temperature as low as 300 °C meaning that the chemical composition is already close to the dioxide stoichiometry, a point which will be discussed below.

X-ray Diffraction (XRD) patterns presented in Figure 2 appear very different from the classical anatase and rutile crystallographic phases of TiO₂. By comparison with the peak positions given by ICDD-PDF databases, it appears that the main crystallographic phase is TiO in a rock-salt NaCl structure together with a minor TiO₂ anatase contribution, in strong contrast with our previous work²³ where only anatase was observed. Moreover, the unit cell parameter obtained for the AF sample is 4.18 Å, in agreement with the value reported in the literature for this phase.²² The highly reduced TiO phase observed here shows that at high temperature, the dissociation of NH₃ in the reaction zone leads to a reducing atmosphere very efficient to produce highly suboxide species in a one step process. All other experiments performed in the laboratory, without NH₃, with varying reactant flow and even at the highest laser power have never shown such atypical TiO phase. This indicates that the presence of NH₃ (or possibly another source of reducing species) in the reactive phase, together with a high reaction temperature, is as an essential parameter to produce and stabilize the TiO phase. XRD diagrams were recorded at intervals of 6 months on powders kept in ambient conditions; no modification could be detected in AF nor annealed samples.

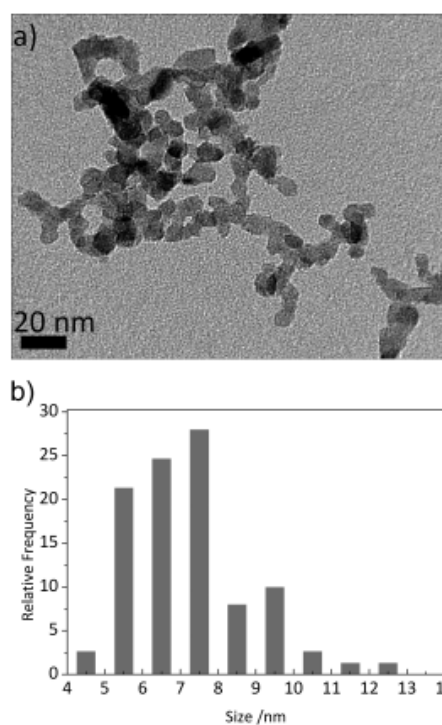


Figure 3. (a) Typical morphology and (b) size distribution (count on 150 nanoparticles) of AF sample.

In all the XRD patterns (Figure 2), the main anatase peak appears at the exact position expected for anatase while the (200) peak attributed to TiO in the AF powder is progressively shifted toward higher θ values (from $2\theta = 43.3^\circ$ to $2\theta = 44.5^\circ$) with increasing temperature, corresponding to a decrease of the unit cell parameter from 4.18 to 4.07 Å (Table 1). This is interpreted in terms of increasing x value in TiO _{x} samples ($0.5 < x < 1.4$)³¹ while keeping the same NaCl rock salt like structure. The difference between XRD, which still indicates the presence of the suboxide structure, and XPS, which gives a total O/Ti ratio close to 2 after treatment at a temperature as low as 300 °C, could be related to surface to volume effects. Oxidation may occur first at the surface and could explain the high O/Ti ratio measured from XPS. However, Figure 3 shows TEM plate of AF powder. The general morphology is in a chain like manner, and the average size of the nanoparticles is as small as 7 nm, in good agreement with the average crystallite size of 9 nm (Table 1) determined by Scherrer's formula on the (200) reflection of TiO phase. In this size range, XPS is also expected to be sensitive to the core chemical composition. Another explanation could come from the presence of amorphous material in large amounts, since XPS is sensitive to both amorphous and crystalline material while XRD is more sensitive to crystalline phases. Indeed, in Figure 2 an amorphous signal underlying the TiO and TiO₂ XRD peaks is apparent after annealing at

(31) Andersson, S.; Collén, B.; Kuylenstierna, U.; Magnéli, A. *Acta Chem. Scand.* **1957**, *11*, 1641.

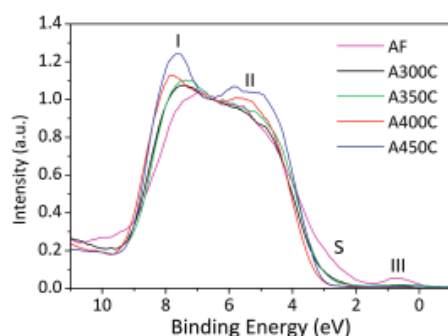


Figure 4. Evolution of the valence band extracted from XPS measurements as a function of annealing treatments. The spectra are decomposed in different components labeled I, II, III and a shoulder labeled S. The zero corresponds to the Fermi level (the spectra are normalized to the low energy point between components I and II).

temperatures from 300 to 400 °C, which could be attributed to an intermediate state where a part of TiO has been oxidized and is not yet crystallized in a TiO₂ phase. The XRD diagrams also indicate that we probably do not have a crystalline TiO_xN_y structure (or it is below the detection limit). In this latter case, some peaks should be observed between TiN and TiO. Therefore, we conclude that nitrogen is inserted in the TiO lattice corresponding to a Ti(O, N) material. In agreement with the chemical evolution, XRD shows an increase in the ratio of the anatase TiO₂ to suboxide TiO peaks intensity with increasing temperature up to 400 °C. After annealing at 450 °C, the anatase crystallization is pronounced (higher signal/noise ratio, sharper peaks) and the rutile phase begins to appear. Let us note that Kim³² observed the amorphous-anatase transition at 500 °C and anatase-rutile at 650 °C for nanocrystallites in the range 10–20 nm. The very small size (< 10 nm) of our nanoparticles as well as the insertion of heteroatoms can lead to significantly lower transition temperatures (as described for V doped TiO₂³³).

The structural evolution of these Ti(O, N) samples has been explored by XPS (Figures 4, 5, and 6) for the AF and annealed nanoparticles (same set of samples as shown previously). In Figure 4, the valence band of the samples is mainly characterized by a massif extending from 3 to 9 eV under the Fermi level which evolves significantly under annealing treatments. The decomposition into different peaks is given in Table 2. According to Bartkowski et al.,³⁴ this large band is composed mainly of O(2p) states. The high binding energy side (component I) of this valence band feature is centered at 6.7 eV for the AF powder is attributed to σ bonding orbitals, with a contribution of Ti(3d and 4p) states, the low energy side (component II) centered at 4.4 eV being π non-bonding orbitals. With increasing temperature, this band tends to shift toward higher energies and to be more structured,

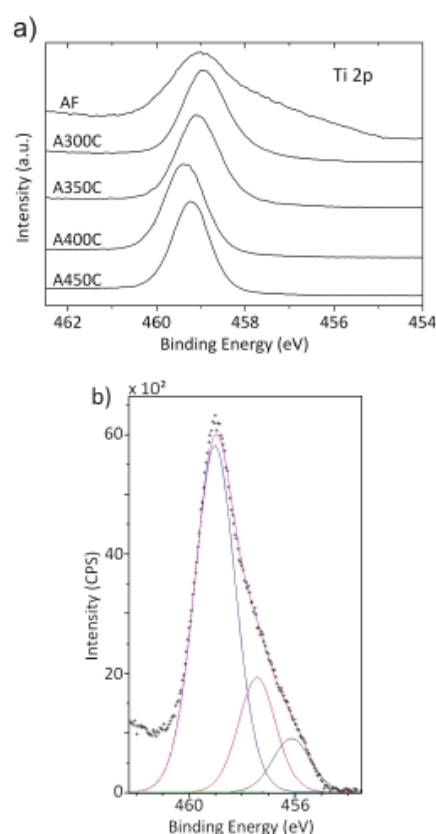


Figure 5. (a) XPS Ti 2p line of AF and annealed Ti(O, N) samples. For easier presentation, the curves have been shifted; (b) Ti 2p line of AF Ti(O, N) sample. The reconstruction of the 3/2 component gives three peaks centered at 459.1 eV, 457.1, and 456.3 eV corresponding to different oxidation states of titanium, respectively Ti⁴⁺, Ti³⁺, and Ti²⁺.

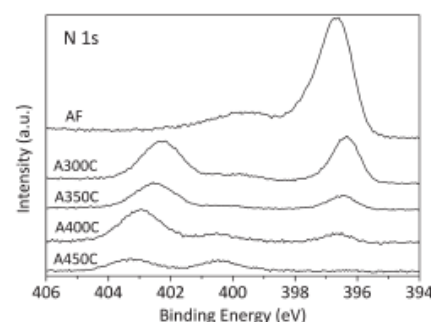


Figure 6. XPS N-1s line for AF and annealed Ti(O,N) samples. One evolves from a structure dominated by a peak at 396.7 eV in the AF powder to a structure dominated by a component at 402.8 eV in the sample annealed at 400 °C with a progressive appearance of a new band at 400.0 eV. The signal-to-noise ratio decreases in correlation with the total decrease of N content after annealing at higher temperature.

finally resembling the anatase valence band.³⁵ Therefore, the relative contribution of the non-bonding orbitals is the higher in the as-formed powder, and the bonding orbitals contribution increased with heat-treatment.

(32) Kim, E.; Hahn, S. *Mater. Lett.* **2001**, *49*, 244.

(33) Depero, L.; Bonzi, P.; Musci, M.; Casale, C. *J. Sol. State Chem.* **1994**, *111*, 247.

(34) Bartkowski, S.; Neumann, M.; Kurmaev, E.; Fedorenko, V.; Shamin, S.; Cherkashenko, V.; Nemnonov, S.; Winiarski, A.; Rubie, D. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 10656.

(35) Tang, H. Ph.D. Dissertation, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Switzerland, 1994; p 55.

Table 2. Result of Valence Band Decomposition^a

	peak I	peak II	peak III
AF	6.74	4.43	0.66
A300C	7.36	5.12	
A350C	7.45	5.19	
A400C	7.72	5.38	
A450C	7.70	5.31	

^aBinding energy is given in eV.Table 3. Result of Ti 2p Levels Decomposition in Gaussian-Lorentzian Components^a

	Ti 2p _{3/2}			Ti 2p _{1/2}		
	Ti ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	Ti ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺
AF	456.3	457.7	459.1	462.3	463.7	465.1
A300C	456.8	458.1	459.2	462.8	464.1	465.2
A350C			459.3			465.0
A400C			459.3			465.1
A450C			459.2			464.9

^aBinding energy is given in eV.Table 4. Peak Deconvolution of N1s Core Levels (Figure 6)^a

	N1	N2	N3	N4	N5
	Ti (N, O)	N-Ti	N-Ti or N-C	N-O-	(N-O ₂ -)
AF	396.6	397.4	399.6		
A300C	396.6			400.4	402.5
A350C	396.8			400.5	402.9
A400C	396.7			400.5	403.0
A450C	396.3		398.5	400.5	403.2

^aBinding energy is given in eV.

The valence band of the as-formed powder exhibits additional states (component III) centered at 0.66 eV, together with a shoulder, labeled S in Figure 4, on the low energy side of the massif, attributed to Ti(3d) states in TiO phase.³⁴ The shoulder component is still easily detected after annealing up to 350 °C. Its progressive elimination with increasing annealing temperature together with the splitting of the band can be interpreted in terms of progressive oxidation of TiO to TiO₂ in good agreement with XRD diagrams.

Regarding now the core levels, the N 1s, C 1s, O 1s, and Ti 2p have been recorded. In the following, we will discuss the detailed XPS spectra at the Ti and N levels (Figure 5 and 6 respectively, Tables 3 and 4) and comment briefly the O 1s and C 1s spectra (not shown). Concerning the C1s level, let us just note that it gives no indication of a possible Ti-C bonding expected at 281.7 eV.

Figure 5 (and Table 3) shows a strong evolution of the XPS Ti 2p line before and after annealing. The spectrum obtained for the AF sample exhibits a rather different shape from other spectra. The Ti 2p_{3/2} peak can be decomposed in three components centered at 459.1, 457.7, and 456.3 eV (Figure 5b and Table 3), interpreted in terms of different oxidation states of titanium from Ti⁴⁺ to Ti²⁺.^{14,36,37} It is worthwhile to note the absence of

the TiN peak expected at 455.3 eV,³⁸ in agreement with the XRD data. The Ti²⁺ component at 456.3 eV corresponds to titanium monoxide TiO as observed by XRD. The Ti³⁺ component at higher energy (457.7 eV), corresponds to intermediate oxidation states such as suboxide surface state³⁹ and O-Ti-N bonding,^{12,36} that can be found when the Ti cation is reduced because of the addition of nitrogen in the lattice of a Ti(O,N) structure and to the lower electronegativity of N compared to O.^{12,36} The last component Ti⁴⁺ at 459.1 eV is due to the presence of the small anatase contribution (observed in XRD) and also to dioxide, probably at the grain surface³⁹ in an amorphous state as discussed above.

Under annealing, the Ti²⁺ and Ti³⁺ states disappear progressively, inducing a global shift of the peak, indicating an oxidation. The XPS spectrum after annealing at temperatures higher than 350 °C can be mainly interpreted in terms of O-Ti-O bonding (Ti⁴⁺) with two main components at 465.0 (2p_{1/2} component) and 459.3 eV (2p_{3/2} component) (Table 3), corresponding to pure anatase and in agreement with XRD.¹²

The XPS data at the N 1s level (Figure 6 and Table 4) also show a strong evolution of the local environment with annealing treatments. Once again, the N 1s spectrum of the AF material is very different from all annealed samples. It is dominated by a peak at low binding energy (396.7 eV) attributed to N-Ti bonding in Ti(O,N).¹⁹ This component regularly decreases with annealing temperature up to 450 °C where it almost disappears. The relative decrease of this peak seems related to the decreased content of bound N atoms.^{7,38} In the AF sample, an additional type of bonding contributes to the core level centered at 399.6 eV which may be due to N-C bonding. After annealing, a third component appears at 402.3, slightly shifted toward higher energy with increasing temperature, and a minor component is located at 400.5 eV that may be attributed to N-O bonding (Table 4). The relative proportion of the minor component close to 400.5 eV increases with annealing. Both contributions are usually attributed to chemisorbed N₂.^{11,12,14,37} However, the detailed attribution of these different peaks is still debated in the literature. Even if most authors^{11,12,14,37} agree on the influence of oxidation on N atoms, Peng¹⁴ attributes the minor component to a nitrogen substituting titanium (Ti-O-N-O or Ti-O-N-N) while Cong³⁷ relates it simply to a N substituting O in the TiO₂ phase. Important information of these XPS spectra is the relative decrease of the N-Ti bonding in Ti(O,N) peak (close to 396 eV) with increasing annealing temperature, in good agreement with the decrease of the Ti³⁺ signal (also attributed to Ti(O,N)) for temperatures higher than 350 °C in the Ti 2p spectra.

For all samples, (AF and annealed) the O 1s XPS spectra shows a major contribution centered at 530.7 eV corresponding to O-Ti bonding in the dioxide form.^{40,41} An additional peak in the signal at higher binding energy

(36) Chen, X.; Burda, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15446.(37) Cong, Y.; Zhang, J.; Chen, F.; Anpo, M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6976.(38) Saha, N. C.; Tomkins, H. C. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 3072.(39) Göpel, W.; Rucker, G.; Feierabend, R. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 3427.(40) Peng, F.; Cai, L.; Huang, L.; Yu, H.; Wang, H. *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, *69*, 1657.(41) Chen, X.; Burda, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15446.

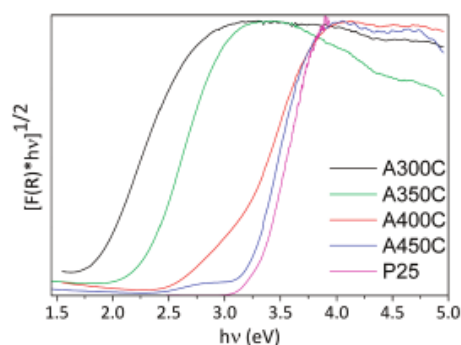


Figure 7. Transformed Kubelka–Munk (from diffuse reflectance spectra) function vs energy of the excitation source for different annealing temperatures compared with Degussa P25 reference. Determination of the optical bandgap is performed by reference to the indirect gap in semiconductors⁴⁴.

centered at 532 eV is also present.^{38,41–43} This component was first observed by Saha and Tomkins³⁸ and was most recently characterized by Gyorgy et al.⁴² in their depth profiling study on TiN surfaces. Gyorgy et al. assigned it to the formation of oxidized Ti–N, which leads to the Ti–O–N structure and which remains consistent with our interpretation.

Figure 7 presents the significant evolution of UV–visible optical absorption spectra (deduced from diffuse reflectance spectra of the powders) as a function of annealing treatments. It shows a strong absorption in the visible range for the A300C and A350C samples. By contrast, the samples annealed at 400 and 450 °C exhibit a double threshold previously observed in N-doped TiO₂ samples⁷ and attributed to the mixing of N and O 2p states.⁷ Although TiO₂ was identified as the main crystalline structure for the sample annealed at 400 °C, its optical gap has not reached the value of anatase TiO₂: this is certainly due to the disorder remaining in the sample and to the high rate of surface atoms in these very small crystallites. By comparison of the spectra presented in Figure 7 with spectra obtained on samples containing known amount of nanosized amorphous carbon, we can say that the C content in the A300C sample is lower than 0.5 wt % and is still lower in the samples annealed at higher temperatures.

As compared with the samples annealed at 400 and 450 °C, the samples treated at 300 and 350 °C exhibit a unique optical gap (1.8 and 2.25 eV) largely shifted as compared to TiO₂ (Figure 7). By comparing the evolution of the optical gap with the evolution of the XPS spectra, especially the N–Ti contribution at 396 eV attributed to Ti(O, N) in the N 1s spectrum (Figure 6), it can be seen that the gap at lowest energy is observed for the more intense contribution at 396 eV. The gap appears shifted toward higher energy in correlation with the decrease of this contribution Ti(O, N) and the progressive decrease of the rock-salt crystalline phase. Therefore, we attribute the

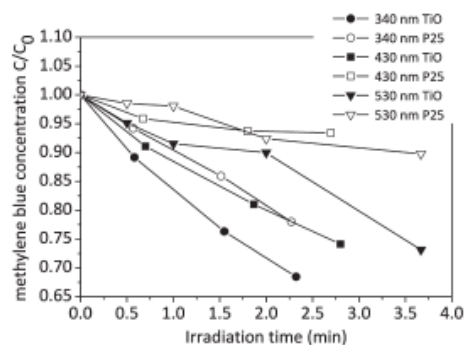


Figure 8. Light induced activity of A300C sample (filled symbols) and TiO₂ sample (empty symbols) (P25 from Degussa) under UV-light irradiation (340 nm) (round shape symbols) and visible light irradiation (430 nm) (square symbols) or 530 nm (triangle symbols). In this Figure, the lines are only guides for the eyes. The concentration of methylene blue, measured at 664 nm, remains constant when exposed to light without nanopowders.

gap at 1.8 eV to a Ti(O, N) contribution in a rock-salt crystalline TiO phase. The gap is shifted with progressive oxidation to TiO₂.

For first evaluation of activity under light irradiation, a common test of evolution of methylene blue (MB) signal (detected at 664 nm) was performed with the A300C sample ($S_{\text{BET}} = 128 \text{ m}^2/\text{g}$) and compared to the results of the same tests performed with a TiO₂ P25 ($S_{\text{BET}} = 60 \text{ m}^2/\text{g}$) nanopowder, often used for its good photocatalytic performances. As noted in the Experimental Section, for a given excitation wavelength 340, 430, or 530 nm, the concentration of nanopowder was adjusted to keep the same optical density for both TiO₂ P25 and laser synthesized samples. This means that the same number of photons was absorbed in the two experiments, which allows comparing them. Blank experiments were obtained by irradiating solutions of MB (without nanopowders) in the same condition (photon flux and exposure time). In the experiment time, no change could be observed in the absorption of MB. This indicates that the presence of powder is necessary to induce an effect. The absorption signal measured on a suspension (powder + MB) kept in ambient conditions for 1 month shows no modification of the TiO signal while the signal due to MB has decreased, this suggests good stability of the powder. Figure 8 shows that after irradiation under UV light (340 nm, 3.65 eV), the A300C sample exhibits a stronger decrease of the methylene blue signal compared to the same test with TiO₂ P25. Still more interestingly, when the irradiation is shifted toward visible (430 nm, 2.89 eV), the A300C sample is still active toward methylene blue signal evolution while the TiO₂ P25 exhibits almost no activity. When irradiation is shifted to 530 nm (2.34 eV), once again the A300C sample is active toward methylene blue signal evolution. These observations can be correlated to the position of the optical gap of these two samples. This result is also interesting when compared to Dhumal⁴⁵

(42) Gyorgy, E.; Perez del Pino, A.; Serra, P.; Morenza, J. L. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 173, 265.

(43) Yang, J.; Bai, H.; Jiang, Q.; Lian, J. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 1736.

(44) Lee, S.; Jeon, C. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4292.

(45) Dhumal, S.; Daulton, T.; Jiang, J.; Khonami, B.; Biswas, P. *Appl. Catal., B* **2009**, 86, 145.

which shows that TiO_x ($x = 1.88\text{--}1.94$) oxygen deficient particles synthesized in a flame aerosol reactor exhibit activity in degradation of methyl orange solution under visible light illumination.

Conclusion

Finally, this paper has presented the synthesis at high temperature in the presence of a reducing atmosphere of an original $\text{Ti}(\text{O},\text{N})$ free-standing nanopowder with a crystalline TiO contribution (average diameter 7 to 9 nm) in a rock-salt phase. The AF nanoparticles contain carbon removed by soft annealing treatment under air. A key point is the possibility of adjusting the optical gap down to 1.8 eV, which paves the way for applications where strong visible absorption is required. Interesting

photoactivity has been demonstrated at 430 nm for the sample with the 1.8 eV gap. This low energy gap has been tentatively attributed to $\text{Ti}(\text{O}, \text{N})$ in a TiO rock-salt structure. More detailed studies of the evolution of local order will be carried out using EXAFS and low frequency infrared spectroscopy, and a more complete study of the photocatalytic activity including efficiency and stability tests on long duration experiments will be performed.

Acknowledgment. The authors thank the support of French program Namicercos from the MINEFI. We are also very grateful to our colleague Aurélie Habert for valuable help in characterizations. Jean Francois Tranchant and Véronique Guyot Ferréol from LVMH research are also gratefully acknowledged for fruitful discussions.

Annexe IV

Caractérisation du calcium présent dans les poudres.

Pour déterminer la nature du calcium présent dans nos échantillons, les spectres EELS des niveaux Ca-L_{2,3} et C-K sur différentes zones de l'échantillon OCTi185R6-300 ont été étudiés. La figure A.3 présente une image de fond noir annulaire à grand angle (HAADF) sur laquelle a été acquis le signal EELS (zone de 128 x 64 pixels encadrée sur l'image).

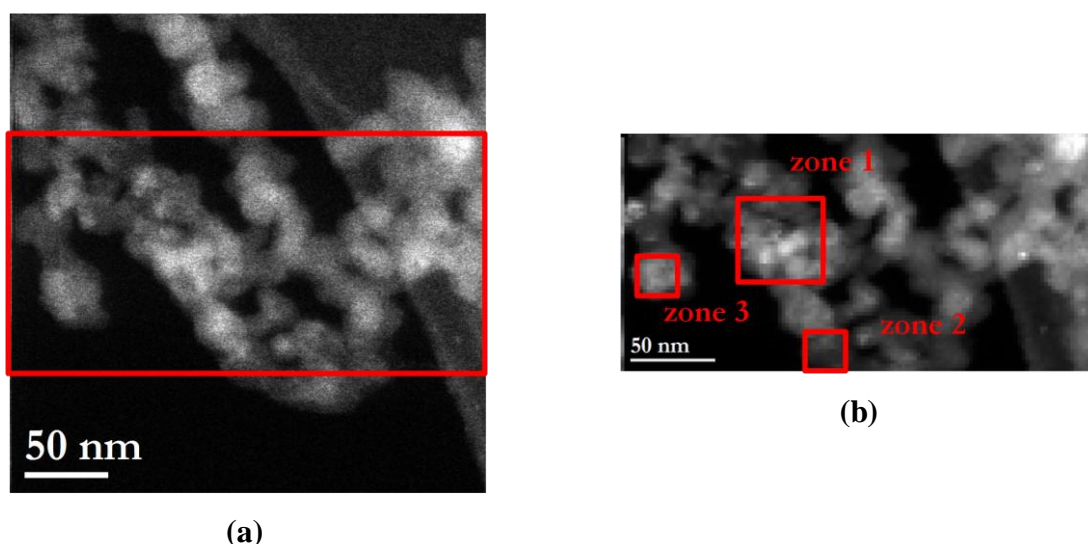


Figure A.3 - (a) Image HAADF de la zone étudiée pour OCTi185R6-300 et (b) localisation des trois zones sur lesquelles le signal EELS a été traité.

Sur cette image HAADF, trois zones ont été sélectionnées selon leur teneur en calcium. Les teneurs correspondantes aux trois zones sont données dans le tableau A.2.

Tableau A.2 - Teneur en carbone sur trois zones de l'échantillon OCTi185R6-300.

Zone	Teneur en calcium %at.
1	1,36
2	2,67
3	4,45

Les spectres EELS extraits sur ces trois zones sont comparés en figure A.4.

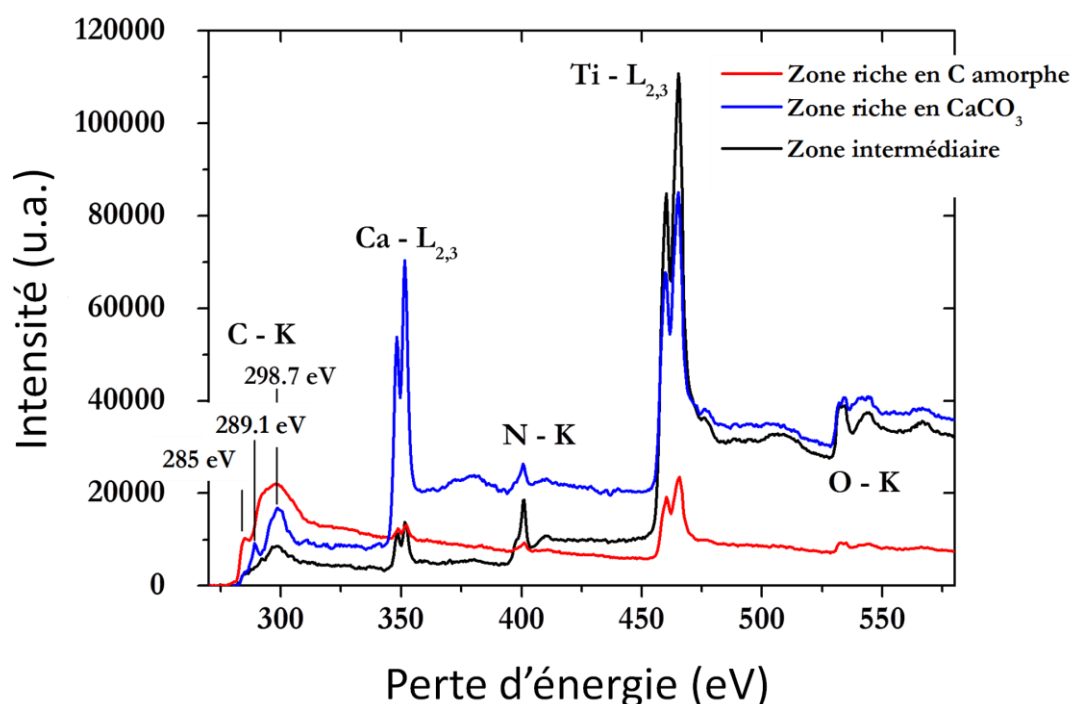


Figure A.4 – Comparaison des spectres EELS traités, sur les trois zones identifiées en figure A.3.

Le spectre rouge a été enregistré sur la zone 1, la moins riche en calcium. Si l'on regarde le pics Ca-L_{2,3}, on voit que le signal est très faible. Quant au pic C-K, il présente l'allure typique d'un carbone amorphe (de type sp² ou sp³). Cette zone correspond donc à une zone où se trouve du carbone issu de la décomposition du précurseur par pyrolyse. Le spectre bleu a été enregistré sur la zone 3, la plus riche en calcium. Les pics Ca-L_{2,3} et C-K associés sont la signature de la présence de carbonate de calcium CaCO₃ [179]. Le spectre noir correspond à la zone 2. La teneur en calcium sur cette zone, ainsi que les signaux EELS sont intermédiaires entre les deux zones précédentes.

Le calcium présent dans nos échantillons, révélé par la spectroscopie EELS, est donc vraisemblablement un calcium de pollution sous la forme de carbonate. Cette pollution est fréquente et provient des traces d'eau laissées sur la verrerie employée.

Annexe V

Caractérisation de la poudre commerciale TiO.

Dans le but de l'employer comme référence de la structure monoxyde de titane et de la valence 2 du titane, la poudre commerciale TiO (Sigma Aldrich 042939, taille de grain $< 44 \mu\text{m}$) a été étudiée.

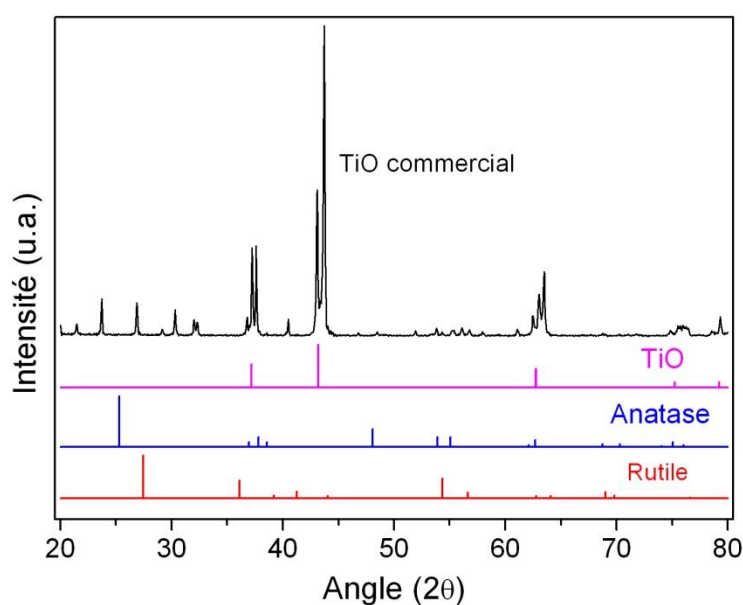


Figure A.5 - Diffractogramme de la poudre commerciale TiO, Sigma Aldrich 042939.

Son diffractogramme donné en figure A.5 montre que cette poudre commerciale n'est pas une phase pure, mais un mélange. De plus, la phase TiO CFC n'a pas pu être attribuée de manière claire.

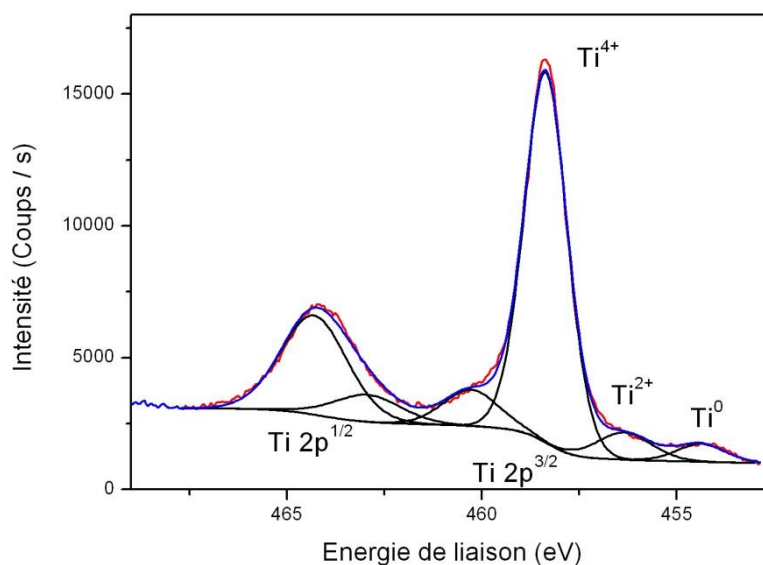


Figure A.6 – Spectre XPS du niveau de cœur Ti(2p) de la poudre commerciale TiO.

Le spectre XPS au niveau de cœur Ti(2p) en figure A.6 montre de plus qu'une composante Ti^0 est présente dans ce composé. Ce matériau est en fait un mélange de plusieurs phases dont le titane métallique. Son état d'oxydation n'est pas strictement $2+$.

De ce fait, ce matériau ne peut pas être utilisé comme une référence, ni pour l'état d'oxydation Ti^{2+} , ni pour un environnement autour du titane de type CFC. Ainsi pour le paragraphe 4.4, le composé TiN a été choisi comme référence.

Références bibliographiques

- [1] A. Russell, "The mineralogical magazine," *The Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, no. 229, pp. 617-624, 1955.
- [2] R. M. McKinney and W. H. Madson, "Titanium and its more useful compounds," *Journal of Chemical Education*, vol. 13, no. 4, p. 155, Apr. 1936.
- [3] IARC, "Exposure data from multi-application, multi-industry maintenance of surfaces and joints sealed with asbestos-containing gaskets and packing.," *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, vol. 93, no. 4, pp. 193-276, Apr. 2010.
- [4] X. Rocquefelte, F. Goubin, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, and S. Jobic, "Investigation of the origin of the empirical relationship between refractive index and density on the basis of first principles calculations for the refractive indices of various TiO₂ phases," *Inorganic chemistry*, vol. 43, no. 7, pp. 2246-51, Apr. 2004.
- [5] M. P. Casaletto, G. M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandol, and G. Scavia, "Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings," *Applied Surface Science*, vol. 172, pp. 167-177, 2001.
- [6] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
- [7] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 3, pp. 735-758, May. 1995.
- [8] M. Ni, M. Leung, D. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 3, pp. 401-425, Apr. 2007.
- [9] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells," *Nature*, vol. 414, no. November, 2001.
- [10] V. Guidi, "Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 57, no. 1-3, pp. 197-200, Sep. 1999.
- [11] J. Muscat, V. Swamy, and N. Harrison, "First-principles calculations of the phase stability of TiO₂," *Physical Review B*, vol. 65, no. 22, pp. 1-15, Jun. 2002.
- [12] A. R. Oganov and A. O. Lyakhov, "Towards the theory of hardness of materials," *Journal of Superhard Materials*, vol. 32, no. 3, pp. 143-147, Jul. 2010.
- [13] D. P. Smethurst and H. C. Williams, "Brief communications: visualization of coronary arteries in rats by 3-dimensional real-time contrast echocardiography.," *Nature*, vol. 410, pp. 653-654, May. 2001.
- [14] J. L. Murray and H. A. Wriedt, "The O-Ti (Oxygen-Titanium) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, no. 2, pp. 148-165, Apr. 1987.
- [15] V. Swamy, J. D. Gale, and L. S. Dubrovinsky, "Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 62, no. 5, pp. 887-895, Apr. 2001.
- [16] S. D. Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide. Rutile, anatase, and brookite -," *Physical Review B*, vol. 51, pp. 13023 - 13032, 1995.

- [17] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy, "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 75, no. 4, p. 2042, 1994.
- [18] G. L. Chiarello, D. Paola, and E. Selli, "from: 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen," *Society*, no. Iii, 2011.
- [19] J. Schulz et al., "Distribution of sunscreens on skin," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 54 Suppl 1, pp. S157-63, Nov. 2002.
- [20] N. Serpone, D. Dondi, and A. Albini, "Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 360, no. 3, pp. 794-802, Feb. 2007.
- [21] L. G. Phillips and D. M. Barbano, "The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milks," *Journal of Dairy Science*, vol. 80, no. 11, pp. 2726-2731, Nov. 1997.
- [22] S. Pugh, "Some characteristics of pigments that affect the kinetics of fading of prints made from water-based liquid ink formulations," *Dyes and Pigments*, vol. 55, no. 2-3, pp. 109-121, Dec. 2002.
- [23] S. Yuan, W. Chen, and S. Hu, "Fabrication of TiO nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 25, no. 4, pp. 479-485, Jun. 2005.
- [24] J. F. Banfield and D. R. Veblen, "Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the TiO₂ minerals," *American Mineralogist*, vol. 77, pp. 545-557, 1992.
- [25] M. Gratzel and F. P. Rotzinger, "The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium(IV)," *Chemical Physics Letters*, vol. 118, no. 5, pp. 474-477, 1985.
- [26] J. K. Dewhurst and J. E. Lowther, "High-pressure structural phases of titanium dioxide," *Physical Review B*, vol. 54, no. 6, pp. 3673-3675, 1996.
- [27] E. Shojaei, M. Abbasnejad, M. Saeedian, and M. Mohammadizadeh, "First-principles study of lattice dynamics of TiO₂ in brookite and cotunnite structures," *Physical Review B*, vol. 83, no. 17, pp. 1-10, May. 2011.
- [28] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube," *Langmuir*, vol. 14, no. 12, pp. 3160-3163, Jun. 1998.
- [29] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications," *Chemical reviews*, vol. 107, no. 7, pp. 2891-2959, Jul. 2007.
- [30] J.-P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, and E. Tronc, "Design of oxide nanoparticles by aqueous chemistry," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 46, no. 3, pp. 299-305, Nov. 2007.
- [31] X. Feng, J. Zhai, and L. Jiang, "The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 44, no. 32, pp. 5115-8, Aug. 2005.

- [32] A. Simon-Deckers, "Effets biologiques de nanoparticules manufacturées: Influence de leur caractéristiques," Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 2008.
- [33] T. Watanabe, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass," *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1-2, pp. 260-263, Aug. 1999.
- [34] A. Bozzi, T. Yuranova, and J. Kiwi, "Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 172, no. 1, pp. 27-34, May. 2005.
- [35] O. Varghese, "Hydrogen sensing using titania nanotubes," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 93, no. 1-3, pp. 338-344, Aug. 2003.
- [36] K. Kawahara, K. Suzuki, Y. Ohko, and T. Tatsuma, "Electron transport in silver-semiconductor nanocomposite films exhibiting multicolor photochromism," *Physical chemistry chemical physics*, vol. 7, no. 22, pp. 3851-3855, Nov. 2005.
- [37] J. Macak et al., "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 11, no. 1-2, pp. 3-18, Feb. 2007.
- [38] S. H. Kim, S.-Y. Kwak, and T. Suzuki, "Photocatalytic degradation of flexible PVC/TiO₂ nanohybrid as an eco-friendly alternative to the current waste landfill and dioxin-emitting incineration of post-use PVC," *Polymer*, vol. 47, no. 9, pp. 3005-3016, Apr. 2006.
- [39] J.-S. Hur and Y. Koh, "Bactericidal activity and water purification of immobilized TiO₂ photocatalyst in bean sprout cultivation," *biotechnology Letters*, vol. 24, pp. 23-25, 2002.
- [40] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. a Grimes, "Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays," *Nano letters*, vol. 5, no. 1, pp. 191-195, Jan. 2005.
- [41] U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weisso, and M. Grätzel, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies," *Nature*, vol. 395, no. October, pp. 583-585, 1998.
- [42] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [43] T. V. Anuradha and S. Ranganathan, "Nanocrystalline TiO₂ by three different synthetic approaches: A comparison," *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, no. 3, pp. 263-269, Jul. 2007.
- [44] T. Moritz, J. Reiss, K. Diesner, D. Su, and A. Chemseddine, "Nanostructured Crystalline TiO₂ through Growth Control and Stabilization of Intermediate Structural Building Units," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 41, pp. 8052-8053, Oct. 1997.
- [45] T. Sugimoto, "Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 3. Formation process and size control," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 259, no. 1, pp. 43-52, Mar. 2003.

- [46] T. Sugimoto, "Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 4. Shape control," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 259, no. 1, pp. 53-61, Mar. 2003.
- [47] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, and M. Tanemura, "Fabrication, characterization and Raman study of anatase-TiO₂ nanorods by a heating-sol-gel template process," *Journal of Crystal Growth*, vol. 264, no. 1-3, pp. 246-252, Mar. 2004.
- [48] Y. Lin, G. S. Wu, X. Y. Yuan, T. Xie, and L. D. Zhang, "Fabrication and optical properties of TiO₂ nanowire arrays made by sol gel electrophoresis deposition into anodic alumina membranes," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 17, pp. 2917-2922, May. 2003.
- [49] S. Cassaignon, M. Koelsch, and J.-P. Jolivet, "Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid," *Journal of Materials Science*, vol. 42, no. 16, pp. 6689-6695, Apr. 2007.
- [50] Y. Zhang, G. Li, Y. Jin, J. Zhang, and L. Zhang, "Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires," *Chemical Physics Letters*, vol. 365, no. 3-4, pp. 300-304, Oct. 2002.
- [51] B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, and N. Wang, "Formation mechanism of TiO₂ nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 2, p. 281, 2003.
- [52] C.-S. Kim, B. Kee Moon, J.-H. Park, B.-C. Choib, and H.-J. Seo, "Solvothermal synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene with surfactant," *Journal of Crystal Growth*, vol. 257, no. 3-4, pp. 309-315, Oct. 2003.
- [53] E. Alonso, I. Montequi, and M. J. Cocero, "Effect of synthesis conditions on photocatalytic activity of TiO₂ powders synthesized in supercritical CO₂," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 49, no. 2, pp. 233-238, Jun. 2009.
- [54] A. El-Sheikh, "Deposition of anatase on the surface of activated carbon," *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, no. 2-3, pp. 284-292, Oct. 2004.
- [55] S. Pradhan, "Growth of TiO₂ nanorods by metalorganic chemical vapor deposition," *Journal of Crystal Growth*, vol. 256, no. 1-2, pp. 83-88, Aug. 2003.
- [56] S. Seifried, M. Winterer, and H. Hahn, "Nanocrystalline Titania Films and Particles by Chemical Vapor Synthesis," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 6, no. 5, pp. 239-244, Oct. 2000.
- [57] L.-C. Jiang and W.-D. Zhang, "Electrodeposition of TiO₂ Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Peroxide Sensing," *Electroanalysis*, vol. 21, no. 8, pp. 988-993, 2009.
- [58] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, and G. Madras, "Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion-synthesized nano-TiO₂," *Environmental science & technology*, vol. 38, no. 5, pp. 1600-4, Mar. 2004.
- [59] J. Wu, H. Shih, W. Wu, Y. Tseng, and I. Chen, "Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO nanowires," *Journal of Crystal Growth*, vol. 281, no. 2-4, pp. 384-390, Aug. 2005.
- [60] P. Zeman and S. Takabayashi, "Nano-scaled photocatalytic TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 433, no. 1-2, pp. 57-62, Jun. 2003.

- [61] K. Wegner, W. J. Stark, and S. E. Pratsinis, "Flame-nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size, morphology and crystallinity," *Materials Letters*, vol. 55, no. 5, pp. 318-321, Aug. 2002.
- [62] S. Vemury, S. E. Pratsinis, and L. Kibbey, "Electrically controlled flame synthesis of nanophase TiO₂, SiO₂, and SnO₂ powders," *Journal of materials research*, vol. 12, no. 4, pp. 1031-1042, 1997.
- [63] K. Zhu, M. Zhang, J. Hong, and Z. Yin, "Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 403, no. 1-2, pp. 87-93, Aug. 2005.
- [64] W. Y. Teoh, R. Amal, and L. Mädler, "Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication," *Nanoscale*, vol. 2, no. 8, pp. 1324-47, Aug. 2010.
- [65] J. D. Casey and J. S. Haggerty, "Laser-induced vapour-phase synthesis of titanium dioxide," *Journal of Materials Science*, vol. 22, no. 12, pp. 4307-4312, Dec. 1987.
- [66] R. Levinson, P. Berdahl, and H. Akbari, "Solar spectral optical properties of pigments. Part I: model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 89, no. 4, pp. 319-349, Dec. 2005.
- [67] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, "The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 51, pp. 13669-13679, Dec. 1994.
- [68] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 293, no. 5528, pp. 269-71, Jul. 2001.
- [69] A. Hagfeldt and M. Grätzel, "Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems," *Chemical Reviews*, vol. 95, pp. 49-68, Jul. 1995.
- [70] Q. Shen, "Photosensitization of nanostructured TiO₂ with CdSe quantum dots: effects of microstructure and electron transport in TiO₂ substrates," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 164, no. 1-3, pp. 75-80, Jun. 2004.
- [71] Y. Wang, Y. Qin, G. Li, Z. Cui, and Z. Zhang, "One-step synthesis and optical properties of blue titanium suboxide nanoparticles," *Journal of Crystal Growth*, vol. 282, no. 3-4, pp. 402-406, Sep. 2005.
- [72] M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, and N. Itoh, "Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst," *Catalysis Letters*, vol. 67, pp. 135-137, 2000.
- [73] Y. Wang, "Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes," *Thin Solid Films*, vol. 349, no. 1-2, pp. 120-125, Jul. 1999.
- [74] Y. Bessekhoud, "Effect of alkaline-doped TiO₂ on photocatalytic efficiency," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 167, no. 1, pp. 49-57, Sep. 2004.
- [75] F. B. Li, X. Z. Li, and M. F. Hou, "Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous La³⁺ TiO₂ suspension for odor control," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 48, no. 3, pp. 185-194, Mar. 2004.

- [76] T. Umebayashi, "Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO₂ based on band calculations," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 63, no. 10, pp. 1909-1920, Oct. 2002.
- [77] W. Li et al., "Band gap tailoring of Nd³⁺-doped TiO₂ nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 20, p. 4143, 2003.
- [78] Y. Wang and D. Doren, "Electronic structures of V-doped anatase TiO₂," *Solid State Communications*, vol. 136, no. 3, pp. 142-146, Oct. 2005.
- [79] Y. Wang and D. Doren, "First-principles calculations on TiO₂ doped by N, Nd, and vacancy," *Solid State Communications*, vol. 136, no. 3, pp. 186-189, Oct. 2005.
- [80] M. Anpo, "The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation," *Journal of Catalysis*, vol. 216, no. 1-2, pp. 505-516, Jun. 2003.
- [81] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, and J. L. Gole, "Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles," *Nano letters*, vol. 3, no. 8, pp. 1049-1051, Aug. 2003.
- [82] R. Nakamura, T. Tanaka, and Y. Nakato, "Mechanism for Visible Light Responses in Anodic Photocurrents at N-Doped TiO₂ Film Electrodes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 30, pp. 10617-10620, Jul. 2004.
- [83] O. Diwald, T. L. Thompson, E. G. Goralski, S. D. Walck, and J. T. Yates, "The Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Photoactivity of TiO₂ Rutile Single Crystals," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 1, pp. 52-57, Jan. 2004.
- [84] Y. Nakano, T. Morikawa, T. Ohwaki, and Y. Taga, "Electrical characterization of band gap states in C-doped TiO₂ films," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 5, p. 052111, 2005.
- [85] C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, "Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂," *Physical Review B*, vol. 70, no. 8, pp. 085116-1-085116-4, Aug. 2004.
- [86] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, "Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 3, p. 454, 2002.
- [87] T. Yamaki et al., "Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 206, pp. 254-258, May. 2003.
- [88] H. Irie, Y. Watanabe, and K. Hashimoto, "Carbon-doped Anatase TiO₂ Powders as a Visible-light Sensitive Photocatalyst," *Chemistry Letters*, vol. 32, no. 8, pp. 772-773, 2003.
- [89] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, Z. Jiang, and L. Zhang, "Effects of F - Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders," *Chemistry of Materials*, no. 14, pp. 3808-3816, 2002.
- [90] T. Ohno, "Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light," *Applied Catalysis A: General*, vol. 265, no. 1, pp. 115-121, Jun. 2004.
- [91] C. Di Valentin et al., "N-doped TiO₂: Theory and experiment," *Chemical Physics*, vol. 339, no. 1-3, pp. 44-56, Oct. 2007.

- [92] D. Kuscer, J. Kovac, M. Kosec, and R. Andriesen, "The effect of the valence state of titanium ions on the hydrophilicity of ceramics in the titanium–oxygen system," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 3, pp. 577-584, 2008.
- [93] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magnéli, "Phase Analysis Studies on the Titanium-Oxygen System," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 11, no. 10, pp. 1641-1652, 1957.
- [94] R. F. Bartholomew and D. R. Frankl, "Electrical Properties of Some Titanium Oxides," *Physical Review*, vol. 187, no. 3, pp. 828-833, Nov. 1969.
- [95] a Pérez del Pino, "Coloring of titanium by pulsed laser processing in air," *Thin Solid Films*, vol. 415, no. 1-2, pp. 201-205, Aug. 2002.
- [96] A. Teleki and S. E. Pratsinis, "Blue nano titania made in diffusion flames," *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, vol. 11, no. 19, p. 3742, May. 2009.
- [97] A. Pérez Del Pino, "Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 187, no. 1, pp. 106-112, Oct. 2004.
- [98] M. Llusar, A. Forés, J. a Badenes, J. Calbo, M. a Tena, and G. Monrós, "Colour analysis of some cobalt-based blue pigments," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 8, pp. 1121-1130, Aug. 2001.
- [99] J. Guillot, "Couches minces d'oxy-nitrures de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique," Université de Bourgogne, 2002.
- [100] A. I. Gusev and A. A. Valeeva, "The influence of imperfection of the crystal lattice on the electrokinetic and magnetic properties of disordered titanium monoxide," *Physics of the Solid State*, vol. 45, no. 7, pp. 1242-1250, Jul. 2003.
- [101] D. Watanabe, J. R. Castles, A. Jostsons, and a S. Malin, "The ordered structure of TiO," *Acta Crystallographica*, vol. 23, no. 2, pp. 307-313, Aug. 1967.
- [102] J. Graciani, A. Márquez, and J. Sanz, "Role of vacancies in the structural stability of α -TiO: A first-principles study based on density-functional calculations," *Physical Review B*, vol. 72, no. 5, pp. 1-6, Aug. 2005.
- [103] C. Leung, M. Weinert, P. Allen, and R. Wentzcovitch, "First-principles study of titanium oxides," *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 54, no. 11, pp. 7857-7864, Sep. 1996.
- [104] J. M. Schoen and S. P. Denker, "Band Structure, Physical Properties, and Stability of TiO by the Augmented-Plane-Wave Virtual-Crystal Approximation," *Physical Review*, pp. 864-873, 1969.
- [105] S. R. Barman and D. D. Sarma, "Electronic structure of TiO_x ($0.8 < x < 1.3$) with disordered and ordered vacancies," *Physical Review B*, vol. 49, no. 23, pp. 16141-16148, 1994.
- [106] A. R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, P. E. Schmid, and F. Lévy, "Mechanical and electrical properties of fcc TiO_{1+x} thin films prepared by r.f. reactive sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 108-109, pp. 166-170, Oct. 1998.
- [107] S. P. Denker, "Electronic Properties of Titanium Monoxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 1, p. 142, 1966.

- [108] M. D. Banus, T. B. Reed, and A. J. Strauss, "Electrical and Magnetic Properties of TiO and VO," *Physical Review B*, vol. 5, no. 8, pp. 2775-2784, 1972.
- [109] U. Kuylenstierna and A. Magnéli, "A New Modification of Titanium Monoxide," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 10, no. 7, pp. 1195-1196, 1956.
- [110] V. Ern and A. C. Switendick, "Electronic Band Structure of TiC, TiN, and TiO," *Physical Review B*, vol. 137, no. 6, p. A1927-A1936, 1965.
- [111] L. F. Mattheiss, "Electronic Structure of the 3d Transition-Metal Monoxides. I. Energy-Band Results," *Physical Review B*, vol. 5, no. 2, pp. 290-306, 1972.
- [112] S. Bartkowski et al., "Electronic structure of titanium monoxide," *Physical Review B*, vol. 56, no. 16, pp. 10656-10667, Oct. 1997.
- [113] J. B. Goodenough, "Goodenough - Phys. Rev. B 5 (1972) 2764.pdf," *Physical Review B*, vol. 5, no. 8, pp. 2764-2774, 1972.
- [114] L. M. Huisman, A. E. Carlsson, and C. D. Gelatt, "Mechanisms for energetic-vacancy stabilization: TiO and TiC," *Physical Review B*, vol. 22, no. 2, pp. 991-1006, 1980.
- [115] Z. Li, S. Miyake, M. Makino, and Y. Wu, "Microstructure and properties of nanocrystalline titanium monoxide films synthesized by inductively coupled plasma assisted reactive direct current magnetron sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 5, pp. 2370-2374, Dec. 2008.
- [116] A. A. Valeeva, A. A. Rempel, W. Sprengel, and H.-E. Schaefer, "Identification and study of vacancies in titanium monoxide by means of positron annihilation techniques," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 11, pp. 2304-2307, May. 2003.
- [117] Q. He et al., "Thermoelectric property studies on bulk TiO_x with x from 1 to 2," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 5, p. 052505, 2007.
- [118] J. Jo, H. Choi, and S. Kang, "Resistance increase in TiO_x induced by annealing and voltage application," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 8693 - 8696, 2008.
- [119] F. Vaz, "Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films," *Thin Solid Films*, vol. 447-448, pp. 449-454, Jan. 2004.
- [120] L. Lavis, P. Berger, M. Cirisan, J. M. Jouvard, and S. Bourgeois, "Influence of laser – target interaction regime on composition and properties of surface layers grown by laser treatment of," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 245303, 2009.
- [121] M. Tomozawa, K. Ozaki, M. Mikami, and K. Kobayashi, "Ti-O Direct-Current-Sintered Bodies and Their Use for Sputter Deposition of TiO Thin Films: Fabrication and Characterization," *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, no. 8, pp. 1364-1370, Mar. 2010.
- [122] I. Veljković, D. Poleti, M. Zdujić, L. Karanović, and Č. Jovalekić, "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline titanium monoxide," *Materials Letters*, vol. 62, no. 17-18, pp. 2769-2771, Jun. 2008.
- [123] N. G. Semaltianos et al., "Laser ablation in water: A route to synthesize nanoparticles of titanium monoxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 496, no. 1-3, pp. 113-116, 2010.
- [124] O. Banakh, P. E. Schmid, R. Sanjinés, and F. Lévy, "Electrical and optical properties of TiO_x thin films deposited by reactive magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 152, pp. 272-275, 2002.

- [125] E. Comini, G. Sberveglieri, M. Ferroni, V. Guidi, and G. Martinelli, "NO₂ monitoring with a novel p-type material: TiO," *Sensors and Actuators B: Chemical. Actuators B*, vol. 68, p. 175, 2000.
- [126] P. Fan and W. D. Cho, "Distribution of Nitrogen between Molten Steel and Slags Containing Titanium Monoxide," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 38, no. August, pp. 713-717, 2007.
- [127] B. Granier, R. Renard, and J. P. Coutures, "Le diagramme de phase ternaire Ti-O-N: Etude de la solution solide cubique TiO-TiN," *Revue Internationale des hautes Températures et des Réfractaires Française*, vol. 17, pp. 235-247, 1980.
- [128] S. Veprek, "A concept for the design of novel superhard coatings," *Thin Solid Films*, vol. 268, no. 1-2, pp. 64-71, Nov. 1995.
- [129] H. Holleck, "Material selection for hard coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, no. 6, p. 2661, Nov. 1986.
- [130] R. M. Fix, R. G. Gordon, and D. M. Hoffman, "Synthesis of Thin Films by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Using Amido and Imido Titanium(IV) Compounds as Precursors," *Chemistry of Materials*, vol. 2, no. 3, pp. 235-241, 1990.
- [131] L. E. Toth and J. L. Margrave, *Transition Metal Carbides and Nitrides*. 1971.
- [132] M. Wittmer, "Properties and microelectronic applications of thin films of refractory metal nitrides," *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 3, no. 4, pp. 1797-1803, 1985.
- [133] J. Takadoum and H. H. Bennani, "Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 96, pp. 272-282, 1997.
- [134] S. Pisanec, "Bioactivity of TiN-coated titanium implants," *Acta Materialia*, vol. 52, no. 5, pp. 1237-1245, Mar. 2004.
- [135] M. Neylon, "Ethanol amination catalysis over early transition metal nitrides," *Applied Catalysis A: General*, vol. 232, no. 1-2, pp. 13-21, Jun. 2002.
- [136] J. Graciani, S. Hamad, and J. F. Sanz, "Changing the physical and chemical properties of titanium oxynitrides TiN_{1-x}O_x by changing the composition," *Physical Review B*, vol. 80, no. 18, pp. 1-10, Nov. 2009.
- [137] N. C. Saha and H. G. Tompkins, "Titanium nitride oxidation spectroscopy study chemistry: An x-ray photoelectron of bulk TiN . The zero oxidation time thickness is from the native oxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 72, pp. 3072-3079, 1992.
- [138] M. Batzill, E. Morales, and U. Diebold, "Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO₂ Rutile and Anatase," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 2, pp. 1-4, Jan. 2006.
- [139] J. Guillot, J.-M. Chappé, O. Heintz, N. Martin, L. Imhoff, and J. Takadoum, "Phase mixture in MOCVD and reactive sputtering TiO_xN_y thin films revealed and quantified by XPS factorial analysis," *Acta Materialia*, vol. 54, no. 11, pp. 3067-3074, Jun. 2006.
- [140] F. Vaz, "Preparation of magnetron sputtered TiN_xO_y thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 197-203, Oct. 2003.

- [141] J. Chappe, N. Martin, J. Lintymer, F. Sthal, G. Terwagne, and J. Takadoum, "Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 12, pp. 5312-5316, Apr. 2007.
- [142] X. Yang, "Optical properties of titanium oxynitride nanocrystals synthesized via a thermal liquid-solid metathesis reaction," *Chemical Physics Letters*, vol. 383, no. 5-6, pp. 502-506, Jan. 2004.
- [143] W. R. Canon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, and R. A. Marra, "Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling," *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 324-330, 1981.
- [144] M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, M. Michon, J. Paris, and S. Tistchenko, "Laser synthesis of ultrafine powders," *Ceramics International*, vol. 13, no. 1, pp. 13-17, 1987.
- [145] C. a Grimes, D. Qian, E. C. Dickey, J. L. Allen, and P. C. Eklund, "Laser pyrolysis fabrication of ferromagnetic gamma'-Fe₄N and FeC nanoparticles," *Journal of applied physics*, vol. 87, no. 9 Pt 2, pp. 5642-4, May. 2000.
- [146] H. Maskrot, N. Herlin-Boime, Y. Leconte, K. Jursikova, C. Reynaud, and J. Vicens, "Blue TiO₂-x/SiO₂ nanoparticles by laser pyrolysis," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 8, no. 3-4, pp. 351-360, May. 2006.
- [147] E. Borsella, S. Botti, M. C. Cesile, S. Martelli, A. Nesterenko, and P. G. Zapelli, "MoS₂ nanoparticles produced by laser induced synthesis," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 20, pp. 187 - 191, 2001.
- [148] A. Audren, M. H. Ha-Thi, S. Coste, and Y. Leconte, "Synthesis of New Materials by Laser Pyrolysis: ZrO₂, Y₂O₃:Ce and TiC_xN_y Nanoparticles," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 9, pp. 6216-6221, Sep. 2010.
- [149] R. Alexandrescu et al., "Recent developments in the formation and structure of tin-iron oxides by laser pyrolysis," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 12, pp. 5460-5464, Apr. 2011.
- [150] J. Van Erven et al., "The Improvement and Upscaling of a Laser Chemical Vapor Pyrolysis Reactor," *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 27, no. 27, pp. 157-173, 2009.
- [151] A. Galvez, N. Herlin Boime, C. Reynaud, C. Clinard, and J. Rouzaud, "Carbon nanoparticles from laser pyrolysis," *Carbon*, vol. 40, no. 15, pp. 2775-2789, 2002.
- [152] F. Curcio, M. Musci, N. Notaro, and G. Demichele, "Synthesis of ultrafine TiO₂ powders by a CW CO₂ laser," *Applied Surface Science*, vol. 46, no. 1-4, pp. 225-229, Dec. 1990.
- [153] R. Alexandrescu et al., "TiO₂ nanosized powders by TiCl₄ laser pyrolysis," *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 537-545, 2004.
- [154] E. Borsella, S. Botti, L. Caneve, L. D. Dominicis, and R. Fantoni, "IR multiple-photon excitation of polyatomic molecules: a route towards nanostructures," *Physica Scripta*, vol. 78, no. 5, p. 058112, Oct. 2008.
- [155] B. Fei et al., "Multi-functional microcapsules produced by aerosol reaction," *Journal of Aerosol Science*, vol. 39, no. 12, pp. 1089-1098, Dec. 2008.
- [156] W. M. "Mickey" Haynes, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 91st ed. 2011.

- [157] B. Pignon et al., "Versatility of Laser Pyrolysis Applied to the Synthesis of TiO₂ Nanoparticles – Application to UV Attenuation," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2008, no. 6, pp. 883-889, Feb. 2008.
- [158] R. A. Spurr and H. Myers, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer," *Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 5, pp. 760-762, May. 1957.
- [159] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*. 1974.
- [160] E. L. Simmons, "Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories.," *Applied optics*, vol. 14, no. 6, pp. 1380-6, Jun. 1975.
- [161] P. Madhu Kumar, S. Badrinarayanan, and M. Sastry, "Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states," *Thin Solid Films*, vol. 358, no. 1-2, pp. 122-130, Jan. 2000.
- [162] D. Briggs and M. P. Seah, Eds., *Practical Surface Analysis, 2nd ed. Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley. 1990.
- [163] D. A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold," *Physical Review B*, vol. 5, no. 12, pp. 4709-4714, 1972.
- [164] B. Ravel and M. Newville, "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT," *Journal of synchrotron radiation*, vol. 12, no. 4, pp. 537-41, Jul. 2005.
- [165] R. Arenal et al., "Extending the analysis of EELS spectrum-imaging data, from elemental to bond mapping in complex nanostructures," *Ultramicroscopy*, vol. 109, no. 1, pp. 32-8, Dec. 2008.
- [166] A. Reau, B. Guizard, C. Menegeot, L. Boulanger, and F. Ténégat, "Large Scale Production of Nanoparticles by Laser Pyrolysis," *Materials Science Forum*, vol. 534-536, pp. 85-88, 2007.
- [167] A. A. Gribb and J. F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂," *American Mineralogist*, vol. 82, pp. 717-728, 1997.
- [168] K.-N. P. Kumar, "Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites," *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 32, no. 6, pp. 873-877, 1995.
- [169] S.-hoon Jung and S.-won Kang, "Formation of TiO₂ Thin Films using NH₃ as Catalyst by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. Part 1, No.5A, pp. 3147-3152, 2001.
- [170] S. Åsbrink and A. Magnéli, "Crystal structure studies on trititanium pentoxide, Ti₃O₅," *Acta Crystallographica*, vol. 12, no. 8, pp. 575-581, Aug. 1959.
- [171] I. E. Grey, C. Li, I. C. Madsen, and G. Braunshausen, "TiO₂-II. Ambient Pressure Preparation and Structure Refinement," *Materials Research Bulletin*, vol. 23, pp. 743-753, 1988.
- [172] M. Nicol, "Raman Spectrum and Polymorphism of Titanium Dioxide at High Pressures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 7, p. 3167, 1971.
- [173] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Electronics, Inc. US, 1995.

- [174] S.-H. Lee, E. Yamasue, K. N. Ishihara, and H. Okumura, "Photocatalysis and surface doping states of N-doped TiO_x films prepared by reactive sputtering with dry air," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, no. 2, pp. 217-226, 2010.
- [175] F. Peng, L. Cai, L. Huang, H. Yu, and H. Wang, "Preparation of nitrogen-doped titanium dioxide with visible-light photocatalytic activity using a facile hydrothermal method," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, pp. 1657-1664, 2008.
- [176] Y. Cong, J. Zhang, F. Chen, and M. Anpo, "Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 6976-6982, 2007.
- [177] F. Lu, "XPS analyses of TiN films on Cu substrates after annealing in the controlled atmosphere," *Thin Solid Films*, vol. 355-356, no. 1, pp. 374-379, Nov. 1999.
- [178] X. Chen and C. Burda, "Photoelectron Spectroscopic Investigation of Nitrogen-Doped Titania Nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 15446-15449, 2004.
- [179] J. A. Brandes, S. Wirick, and C. Jacobsen, "Carbon K-edge spectra of carbonate minerals.," *Journal of synchrotron radiation*, vol. 17, no. 5, pp. 676-82, Sep. 2010.
- [180] M. Sathish, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, and C. S. Gopinath, "Synthesis, Characterization, Electronic Structure, and Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanocatalyst," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 25, pp. 6349-6353, Dec. 2005.
- [181] T. Tsumuraya, T. Shishidou, and T. Oguchi, "Theoretical analysis of x-ray absorption spectra of Ti compounds used as catalysts in lithium amide/imide reactions," *Physical Review B*, vol. 77, no. 23, pp. 1-3, Jun. 2008.
- [182] Y. Joly, D. Cabaret, H. Renevier, and C. Natoli, "Electron Population Analysis by Full-Potential X-Ray Absorption Simulations," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 11, pp. 2398-2401, Mar. 1999.
- [183] P. Le Fèvre et al., "Interpretation of absorption edges by resonant electronic spectroscopy: experiment and theory," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 136, no. 1-2, pp. 37-47, May. 2004.
- [184] J. Parlebas, M.-A. Khan, T. Uozumi, K. Okada, and A. Kotani, "Theory of many-body effects in valence, core-level and isochromat spectroscopies along the 3d transition metal series of oxides," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 71, no. 2, pp. 117-139, Mar. 1995.
- [185] N. Jiang, D. Su, and J. Spence, "Determination of Ti coordination from pre-edge peaks in Ti K-edge XANES," *Physical Review B*, vol. 76, no. 21, pp. 1-9, Dec. 2007.
- [186] W. M. Kwiatak, J. Lekki, Z. Stachura, A. L. Hanson, and J. Ablett, *XANES and SR-XRF study of skin as a barrier to ultra-fine nanocrystals of TiO₂*. 2009, pp. 1-14.
- [187] F. Reinhardt et al., "Evaluation of high-resolution X-ray absorption and emission spectroscopy for the chemical speciation of binary titanium compounds.," *Analytical chemistry*, vol. 81, no. 5, pp. 1770-6, Mar. 2009.
- [188] Z. Y. Wu et al., "Structural determination of titanium-oxide nanoparticles by x-ray absorption spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 16, p. 2973, 2002.

- [189] P. C. Angelomé, L. Andrini, M. E. Calvo, F. G. Requejo, S. a Bilmes, and G. J. a a Soler-Illia, "Mesoporous Anatase TiO₂ Films: Use of Ti K XANES for the Quantification of the Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 29, pp. 10886-10893, Jul. 2007.
- [190] L. X. Chen, T. Rajh, Z. Wang, and M. C. Thurnauer, "XAFS Studies of Surface Structures of TiO₂ Nanoparticles and Photocatalytic Reduction of Metal Ions," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 50, pp. 10688-10697, Dec. 1997.
- [191] L. Soriano, M. Abbate, H. Pen, P. Prieto, and J. M. Sanz, "The electronic structure of TiN and VN: X-Ray and electron spectra compared to band structure calculations," *Solid State Communications*, vol. 102, no. 4, pp. 291-296, 1997.
- [192] M. Newville, "Fundamentals of XAFS," in *Consortium for advanced Radiation Sources - University of Chicago*, 2008.
- [193] A.-M. Flank, P. Lagarde, J.-P. Itié, A. Polian, and G. Hearne, "Pressure-induced amorphization and a possible polyamorphism transition in nanosized TiO₂: An x-ray absorption spectroscopy study," *Physical Review B*, vol. 77, no. 22, pp. 1-9, Jun. 2008.
- [194] A. J. Nozik and J. Miller, "Introduction to solar photon conversion.," *Chemical reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6443-5, Nov. 2010.
- [195] M. A. Green, *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion*, vol. 12. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [196] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6595-6663, 2010.
- [197] X. Paquez, "Dépôt de couches minces nanocomposites à base de nanocristaux de silicium pour des cellules photovoltaïques à haut rendement," Paris XI Orsay, 2010.
- [198] M. K. Nazeeruddin et al., "Conversion of light to electricity by cis-X2bis (2,2' - bipyridyl-4,4'-I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes Conversion of Light to Electricity by SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 6382-6390, 1993.
- [199] Y. Tachibana, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, and J. R. Durrant, "Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 3654, no. 96, pp. 20056-20062, 1996.
- [200] Z. Zhang, P. Chen, T. N. Murakami, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, "The 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy Radical: An Efficient, Iodine- Free Redox Mediator for Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 2, pp. 341-346, Jan. 2008.
- [201] P. M. Sommeling et al., "Spectral response and IV-characterization of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 62, no. 4, pp. 399-410, Jun. 2000.
- [202] H. Melhem, "Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide," Université de Limoges, 2011.
- [203] N. Park, J. Van De Lagemaat, and A. J. Frank, "Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO₂ Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 8989-8994, 2000.

- [204] W. Guo, Y. Shen, G. Boschloo, A. Hagfeldt, and T. Ma, "Influence of nitrogen dopants on N-doped TiO₂ electrodes and their applications in dye-sensitized solar cells," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 12, pp. 4611-4617, Apr. 2011.
- [205] T. Ma, M. Akiyama, E. Abe, and I. Imai, "High-efficiency dye-sensitized solar cell based on a nitrogen-doped nanostructured titania electrode.," *Nano letters*, vol. 5, no. 12, pp. 2543-7, Dec. 2005.
- [206] T. Horiuchi, H. Miura, and S. Uchida, "Highly-efficient metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells.," *Chemical communications (Cambridge, England)*, no. 24, pp. 3036-7, Dec. 2003.
- [207] L. Schmidt-Mende et al., "Organic Dye for Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 7, pp. 813-815, Apr. 2005.
- [208] S. Ito et al., "High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye," *Chemical communications (Cambridge, England)*, no. 41, pp. 5194-6, Nov. 2008.
- [209] K. Fredin, M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, L. Kloo, and G. Boschloo, "On the Influence of Anions in Binary Ionic Liquid Electrolytes for Monolithic Dye-Sensitized Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 35, pp. 13261-13266, Sep. 2007.
- [210] H. J. Snaith and L. Schmidt-Mende, "Advances in Liquid-Electrolyte and Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Materials*, vol. 19, no. 20, pp. 3187-3200, Sep. 2007.
- [211] M. Wang et al., "High efficiency solid-state sensitized heterojunction photovoltaic device," *Nano Today*, vol. 5, no. 3, pp. 169-174, Jun. 2010.
- [212] N. Cai et al., "An organic D- π -A dye for record efficiency solid-state sensitized heterojunction solar cells," *Nano letters*, vol. 11, no. 4, pp. 1452-6, Apr. 2011.
- [213] U. Bach, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells," Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000.
- [214] L. Vesce, R. Riccitelli, G. Soscia, T. M. Brown, A. Di Carlo, and A. Reale, "Optimization of nanostructured titania photoanodes for dye-sensitized solar cells: Study and experimentation of TiCl₄ treatment," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, no. 37-40, pp. 1958-1961, Aug. 2010.
- [215] H. Melhem, P. Simon, L. Beouch, F. Goubard, M. Boucharef, C. Di Bin, Y. Leconte, B. Ratier, N. Herlin-Boime, and J. Bouclé., "TiO₂ Nanocrystals Synthesized by Laser Pyrolysis for the Up-Scaling of Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 908-916, Aug. 2011.

* Toutes les lettres sont employées avec la permission de GLC foundry - <http://www.gilleslecorre.com/pages/fonts.html>